



**Ontwikkeling van op maat gemaakte,
vernette polymeerstructuren als dragers
voor organometaalcomplexen**

Laura Jonckheere

UNIVERSITEIT GENT
Faculteit Wetenschappen
Vakgroep Organische Chemie
Onderzoeksgroep Polymeerchemie

Proefschrift voorgelegd tot het bekomen van de graad
van Doctor in de Wetenschappen, Scheikunde

Promotor: Prof. Dr. F. Du Prez
Copromotor: Prof. Dr. E. Goethals

Academiejaar 2004-2005

Leescommissie

Prof. Dr. F. Du Prez

Prof. Dr. E. Goethals

Prof. Dr. F. Verpoort

Prof. Dr. I. Vankelecom (KUL)

Examencommissie

Prof. Dr. P. De Clercq (voorzitter)

Prof. Dr. J. Martins

Prof. Dr. E. Schacht

Een woordje van dank...

Na al die jaren is de tijd aangebroken om mijn studententijd definitief achter mij te laten. Dit proefschrift is het resultaat van 4 jaar 'zwoegen en zweten' (maar ook van vele leuke momenten en herinneringen).

Graag had ik volgende mensen eens speciaal in de kijker gezet:

Eerst en vooral wil ik uiteraard mijn promotor en copromotor van harte bedanken.

Prof. Dr. F. Du Prez voor de volledige begeleiding van dit project, voor de hulp en steun en voor de kansen die ik kreeg om mijn resultaten voor te stellen op een aantal congressen en meetings.

Dank aan Prof. Dr. E. Goethals om mij, op het einde van de 1^{ste} lic., toch aan te nemen als thesisstudent (nr. 6 dat jaar) en mij op die manier de kans te geven om 'de polymeerchemie' te ontdekken. Dank voor de blijvende interesse in mijn project en het geloof in een goede afloop (wat ik soms moeilijk kon begrijpen...). Dank voor de vele wijze raad, ook buiten de scheikunde!

Daarnaast zouden die 4 jaar doctoreren niet hetzelfde geweest zijn zonder een aantal collega's die me gedurende die periode in het labo geholpen en vaak ook 'geëntertaind' hebben: Kathelijne, Katrien, Mieke, Els, Sam, Lies, Laurence, Jan, Bea, Leen, Peggy,...en alle anderen. Speciale vermelding voor Katrien die me ook ontzettend veel geholpen heeft met o.a. ATRP-advies en het oplossen van allerlei computerproblemen.

Ook het technisch personeel van de vakgroep wil ik graag bedanken voor hun hulp bij allerlei praktische zaken, maar ook voor hun bijdrage tot een zeer aangename sfeer. Speciale vermelding voor de mannen van de glasblazerij, die heel wat glaswerk gemaakt en vooral hersteld hebben voor mij!

Ik ben ook een aantal mensen buiten ons labo zeer erkentelijk voor het verlenen van hun hulp bij het voltooien van dit werk:

Prof. Dr. F. Verpoort en zijn S3-team (Karen, Jeroen, Tom) wil ik graag bedanken voor alle raad en daad i.v.m. de rutheniumkatalyse en voor het gebruik van de Raman.

Prof. Dr. J. Martins wil ik van harte bedanken voor de fijne samenwerking wat betreft alle 'NMR-aangelegenheden', gaande van hr-MAS NMR tot onze pogingen om diffusie te meten a.h.v. NMR. I would also like to thank G. Lippens et JM. Wieruszeski from l' Institut Pasteur de Lille for granting us acces to their hr-MAS NMR facilities.

Het IWT ben ik zeer erkentelijk voor hun financiële steun.

Last but not least wil ik een aantal mensen bedanken die me niet zo zeer wetenschappelijk dan wel 100% op andere vlakken gesteund hebben.

Mijn ouders uiteraard, die me in de loop der jaren alle kansen hebben gegeven om altijd de weg te volgen die ik wou volgen. Dank voor jullie steun en begrip en voor alles wat jullie in de voorbije (26) jaren voor me gedaan hebben.

Vincent, Rita en Chris: voor de steun die jullie me gegeven hebben en om er zo veel voor mij te zijn!

Mijn lieve Jeroen: jij bent mijn grote steun geweest gedurende dit hele doctoraatsproces, gaande van mijn allerbeste vriend tot mijn grote liefde. Bedankt voor je oneindig liefhebben, je warmte, je zijn.....

Inhoudstafel

Hoofdstuk 1 : Situering en doelstelling	1
Hoofdstuk 2 : Vaste Fase Organische synthese	5
2.1 Dragere voor vaste fase organische synthese	5
2.1.1 PS-dragere	7
2.1.2 Niet-PS-polymeernetwerken	13
2.1.3 Anorganische dragere	17
2.2 Geïmmobiliseerde Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie	18
2.2.1 Levende gecontroleerde polymerisaties	18
2.2.2 Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie	23
2.2.3 Verwijderen van de katalysator	30
2.2.3.a Post-zuiveringsmethodes	31
2.2.3.b Vloeistof-Vloeistof tweefasen systemen	32
2.2.3.c Vaste Fase ATRP	33
2.3 Referenties	49
Hoofdstuk 3 : Gesegmenteerde polymeernetwerken	53
3.1 Inleiding	53
3.2 Synthese van de bismacromonomenen	59
3.2.1 Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)	60
3.2.1.a Inleiding	60
3.2.1.b Synthese van de PTHF BMM's	66
3.2.2 Poly(ethyleenoxide) (PEO)	71
3.2.2.a Inleiding	71
3.2.2.b Synthese van de PEO BMM's	72
3.2.3 Poly(isobutyl vinylether) (PIBVE)	75

3.2.3.a Inleiding	75
3.2.3.b Synthese van de PIBVE BMM's	78
3.3 Synthese functionele gesegmenteerde polymeernetwerken (FSPN's)	81
3.4 Karakterisatie van de FSPN's	84
3.4.1 Oplosbare fractie en samenstelling	84
3.4.2 Zwellgedrag	87
3.4.2.a SPN's op basis van PTHF	87
3.4.2.b SPN's op basis van PIBVE	89
3.4.2.c SPN's op basis van PEO	90
3.4.2.d Vergelijking van de zwellgraden voor alle SPN's	90
3.4.3 Morfologie van de SPN's	92
3.4.3.a DMTA	92
3.4.3.b DSC	97
3.4.4 Mechanische sterkte	99
3.5 Dendrimeer-bevattende functionele polymeernetwerken	102
3.5.1 Dendrimeren	102
3.5.2 Synthese van functionele netwerken op basis van dendrimeren	104
3.5.3 Karakterisatie van de netwerken op basis van dendrimeren	106
3.6 Besluit	108
3.7 Referenties	110

Hoofdstuk 4: Gesegmenteerde polymeernetwerken als drager voor rutheniumcomplexen	113
4.1 Inleiding	113
4.2 Rutheniumkatalysator: $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$	114
4.3 Immobilisatie en karakterisatie van de rutheniumkatalysator	115
4.3.1 Immobilisatie van de rutheniumkatalysator	115
4.3.2 ^1H -MAS NMR	117
4.4 Bepaling van de katalytische activiteit	122
4.4.1 De Vinylatiereactie	122
4.4.2 Andere testreacties	127
4.5 Besluit	129

4.6 Referenties	130
Hoofdstuk 5: Gesegmenteerde polymeernetwerken als drager voor kopercomplexen	131
5.1 Inleiding	131
5.2 Immobilisatie van een koperkatalysator	132
5.2.1 SPN's met PHEMA	132
5.2.2 Netwerken op basis van dendrimeren	134
5.3 Katalytische activiteit in ATRP	135
5.3.1 ATRP van Methylmethacrylaat (MMA)	136
5.3.2 ATRP van Styreen (St)	147
5.4 Besluit	152
5.5 Referenties	154
Hoofdstuk 6: Experimenteel gedeelte	155
Hoofdstuk 7: Samenvatting en conclusies	169
Hoofdstuk 8: English summary	173

Lijst met afkortingen

ABVP	AB-vernet polymeer
ATRA	Atoom Transfer Radicalaire Additie
ATRP	Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie
BMM	Bismacromonomeer
DAB(PA)	Dendrimeer met 1,4-diaminobutaan (DAB) als kern en propylamine (PA) als vertakkingen
DMTA	Dynamisch Mechanische Thermische Analyse
DP	Polymerisatiegraad
DSC	Differentiële Scanning Calorimetrie
DVB	Divinyl benzeen
EA	Elementaire analyse
F	eindgroepfunctionaliteit
FSPN	Functioneel Gesegmenteerd Polymeernetwerk
GPC	Gelpermeatie chromatografie
HEMA	Hydroxyethylmethacrylaat
Hr-MAS NMR	High Resolution Magic Angle Spinning Nucleair Magnetic Resonance
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	Infrarood
k	Snelheidsconstante
K	Evenwichtsconstante
k_p	Snelheidsconstante voor propagatie
k_{tr}	Snelheidsconstante voor transferreacties
LCST	Lower Critical Solution Temperature
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight
MBP	Methyl-2-bromopropionaat
MMA	Methyl methacrylaat
M_n , M_w	Moleculair gewicht (resp. numeriek en gewichtsgemiddelde)
NMR	Nucleaire Magnetische Resonantie
O.F.	Oplosbare fractie

PD	Polydispersiteit
PEG	Poly(ethyleen glycol)
PEO	Poly(ethyleen oxide)
PIBVE	Poly(isobutyl vinylether)
PS	Poly(styreen)
PTHF	Poly(tetrahydrofuran)
PVE	Poly(vinylether)
RCM	Ring-closing metathese
ROMP	Ringopening metathese
S	Zwelgraad
SPN	Gesegmenteerd polymeernetwerk
St	Styreen
T	Temperatuur
T _c	Kristallisatietemperatuur
TEDETA	Tetraëthyl-diethyleentriamine
T _g	Glastransitietemperatuur
THA	Trihexylaluminium
T _m	Smelttemperatuur
TMOP	Tetramethoxy propaan
TMSI	Trimethylsilyliodide
V%	Volumeprocent
VBA	Vinylbenzylalcohol
VBCl	Vinylbenzylchloride
VFATRP	Vaste Fase ATRP
VFOS	Vast Fase Organische Synthese
VFS	Vaste Fase Synthese
w%	Gewichtsprocent

Hoofdstuk 1

Situering en doelstelling

1.2 Situering van het onderzoek

In het domein van de katalyse werd de laatste twee decennia intensief gezocht naar mogelijkheden om de voordelen van de homogene en de heterogene katalyse te combineren. Homogene katalysatoren bevinden zich in dezelfde fase als het reactiemengsel. Ze vertonen een hogere selectiviteit en specificiteit dan de heterogene katalysatoren en ze zorgen ervoor dat de katalyse onder mildere reactiecondities verloopt dan bij heterogene katalyse. Het grote nadeel van homogene katalyse is echter de moeilijke procedure voor het afscheiden van de, meestal dure, katalysator uit de reactieproducten. Bij heterogene katalyse daarentegen is een eenvoudige filtratie meestal voldoende om katalysator en reactieproducten te scheiden aangezien ze zich in een andere fase (meestal vast) dan die van het reactiemengsel bevinden. Er moet dus veel minder aandacht besteed worden aan het zuiveren van de reactieproducten. Bovendien is de thermische stabiliteit van heterogene katalysatoren over het algemeen hoger dan die van homogene katalysatoren.

Vooruitgang in deze zoektocht werd gemaakt door de ontwikkeling van een nieuw type heterogene katalysatoren, nl. oorspronkelijk homogene katalysatoren geïmmobiliseerd op een vaste drager. Voordelen van deze heterogenisatie zijn het feit dat de aanvankelijk homogene katalysator gemakkelijk gescheiden kan worden van de reactieproducten, dat de meestal dure katalysator kan gerecupereerd en hergebruikt worden en dat over het algemeen de toxiciteit en luchtgevoeligheid van de katalysator aanzienlijk vermindert door het hechten aan een vaste drager.

De laatste jaren werden een groot aantal metaalcomplex-katalysatoren geïmmobiliseerd op een drager en gebruikt in de zogenaamde Vaste Fase Organische Synthese (VFOS)¹. Naast anorganische dragers, waaronder silica de meest populaire is, worden ook polymeerdragere gebruikt voor de immobilisatie van de katalytische complexen. De meest gebruikte en meest gekende polymeerdrager hiervoor is een polystyreen-divinylbenzeen copolymeer: het zogenaamde 'Merrifield'-netwerk.^{2,3}

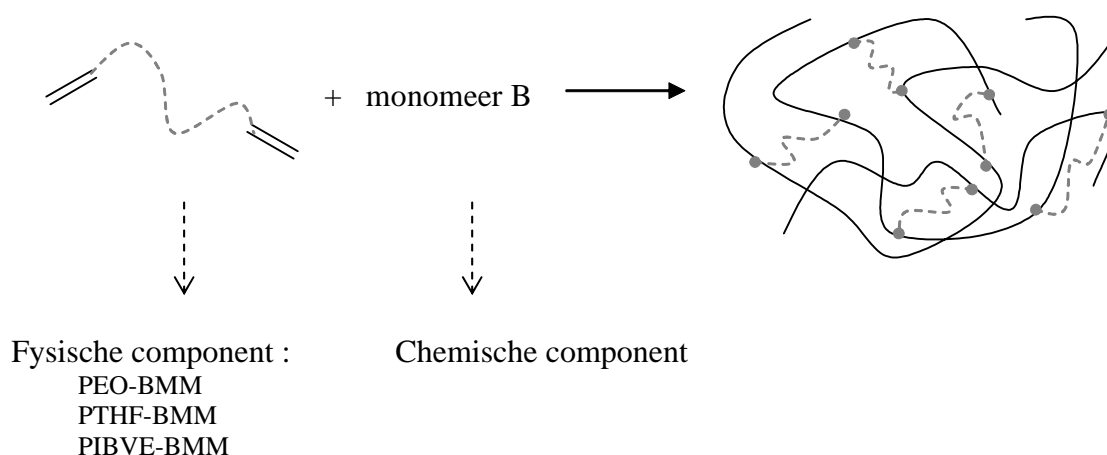
Toch bleken er ook nadelen verbonden aan deze heterogenisatie: naast de hogere kosten en de moeilijkere karakterisatie van de geïmmobiliseerde katalysator, bleken deze geheterogeniseerde katalysatoren vaak gepaard te gaan met lagere reactiviteiten, te wijten aan diffusieproblemen. Lange tijd werd bij het zoeken naar oplossingen hiervoor het aandeel van de drager zelf verwaarloosd. Deze verwaarlozing is vooral te wijten aan de misvatting dat polymeerdragers in de organische reacties die met de katalytische systemen worden uitgevoerd als inert kunnen beschouwd worden, terwijl ze in werkelijkheid een micro-omgeving vormen waarin de reactie plaatsvindt, vergelijkbaar met het solvent bij een homogene reactie.⁴ De polymeeromgeving waarin de katalysator zich bevindt heeft bvb. een belangrijke invloed op de reagensconcentraties die de katalytische sites bereiken en kan dus de katalytische activiteit beïnvloeden.⁵ De interesse in polymeersystemen anders dan PS-DVB kent dan ook recent een groei (zie hoofdstuk 2).⁶

1.2 Doel van dit werk

De bedoeling van dit project is het ontwikkelen van vernette, bicomponent polymeerarchitecturen als op maat gemaakte, herbruikbare dragers van organometaalcomplex katalysatoren. Door gebruik te maken van bicomponent vernette polymeerstructuren kunnen, naargelang de beoogde reactie waarin dergelijke polymeernetwerken als drager van organometallische complexen functioneren, de fysisch-mechanische en de chemische eigenschappen van die drager worden aangepast. Dit gebeurt voornamelijk via de keuze van de componenten. Op die manier kan het aangewende polymeermateriaal voor elk type gekatalyseerde reactie (met zijn reagentia) zodanig gekozen worden dat een optimaal contact tussen de katalysator in het netwerk en de reactanten gerealiseerd wordt, wat van prioritair belang is voor het opdrijven van de katalytische activiteit.

In de eerste fase van dit werk werden AB-vernette polymeren, ook nog gesegmenteerde netwerken (SPN's)^{7,8} genoemd, met verschillende functionele groepen gesynthetiseerd. Deze polymeerstructuren worden gesynthetiseerd door een copolymerisatie van twee componenten: een vernetter die vooral de fysisch-mechanische eigenschappen van de drager bepaalt en een tweede component die de netwerken van functionele groepen voorziet waardoor in een later stadium modificaties en immobilisatie van een katalysator mogelijk wordt (fig. 1.1)

Het is de bedoeling om de fysische eigenschappen van de netwerken vast te leggen door variatie van de aard van de componenten (en dan vooral de vernetter) en van de samenstelling van de netwerken. Bij synthese van de netwerken zorgt een variatie van deze factoren o.a. voor een verandering van de hydrofiel/hydrofoob balans van de netwerken. Kenmerken zoals zwelgraden in verschillende solventen en morfologie kunnen op die manier afgestemd worden op de omstandigheden waarin de dragers zullen gebruikt worden. Als vernetter werd in dit werk gekozen tussen een aantal bis-macromonomeren (BMM), gaande van het hydrofobe poly(isobutyl vinyl ether) (PIBVE), over poly(tetrahydrofuran) (PTHF) tot het meer hydrofiel poly(ethyleenoxide) (PEO). Hoofdstuk 3 behandelt de synthese van deze BMM's, hun copolymerisatie met enkele functionele monomeren, en de karakterisatie van de hierbij gevormde SPN's.



Figuur 1.1: Synthese van SPN's door copolymerisatie van een 'BMM' met een monomeer B.

Naast de synthese van SPN's werden, in een poging om netwerken te bekomen met primaire amines als functionele groepen, vernette structuren gesynthetiseerd door een combinatie van de BMM's met poly(propyleenimine)dendrimeren⁹.

Na synthese en karakterisatie van de vernette structuren, werden in een tweede fase van dit werk katalysatoren geïmmobiliseerd op de nieuwe polymeernetwerken. Eén van de katalysatoren die wordt vastgehecht aan de netwerken is een organometaalcomplex op basis van ruthenium ($[\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{P}(\text{Ph})_3]$). De keuze hiervoor steunt op zijn universeel karakter, het feit dat deze katalysator bestand is tegenover een groot aantal polaire functionaliteiten en zijn relatief grote tolerantie t.o.v. zuurstof en water.¹⁰ Eerder werd deze katalysator al gelinkt aan een polystyreennetwerk en aan silica^{11,12}. Hoofdstuk 4 behandelt de immobilisatie van deze Ru-katalysator op de nieuwe polymeernetwerken die een Cl-groep

beschikbaar hebben voor de nodige modificaties en immobilisatie. Na de immobilisatie wordt ook de katalytische activiteit van dit nieuwe geheterogeniseerde systeem nagegaan in o.a. de vinylatiereactie.

De netwerken met hydroxylgroepen of primaire aminegroepen als functionele groep kunnen zodanig gemodificeerd worden dat immobilisatie van katalysatoren op basis van Cu mogelijk wordt (hoofdstuk 5). Deze nieuwe heterogene Cu-katalysatoren worden getest in de Vaste Fase Atoom Transfer Radicaleire Polymerisatie (VFATRP) (zie 2.2). ATRP is een populaire manier om levende gecontroleerde radicaleire polymerisaties uit te voeren, maar gaat vaak gepaard met een contaminatie van het reactieproduct door de als katalysator gebruikte organometaalcomplexen. Om dit te vermijden leek het immobiliseren van de katalysatoren op een vaste drager een goede oplossing te zijn. Dit heterogeniseren bleek echter ook gepaard te gaan met een verlies van controle over de polymerisatie, te wijten aan diffusieproblemen. Recent werd er door verschillende groepen naar een oplossing voor dit probleem gezocht.¹³ In dit werk wordt de optimalisatie van de dragers naargelang de ATRP-reactieomstandigheden als mogelijke oplossing onderzocht.

1.3 Referenties

- ¹ C. Gil, K. Knepper, S. Bräse; in *Polymeric Materials in Organic synthesis and Catalysis*, ed. By M. Buchmeiser, chap. 3, Wiley-VCH (2003)
- ² R. Merrifield ; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963)
- ³ D. Sherrington; *Chem. Commun.*, **2275** (1998)
- ⁴ A. Czarnik ; *Biotechnol. Bioeng. (Comb. Chem.)*, **61**, 77 (1998)
- ⁵ M. Meldal ; *Methods Enzymol.*, **83**, 289 (1997)
- ⁶ M. Delgado, K. Janda ; *Curr. Org. Chem.*, **6**, 1031 (2002)
- ⁷ F. Du Prez, E. Goethals ; *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 903 (1995)
- ⁸ L. Jonckheere, E. Goethals, F. Du Prez ; *e-Polymers*, **64** (2003)
- ⁹ E. de Brabander, E. Meijer; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1308 (1993)
- ¹⁰ A. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. Noels; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1127 (1995)
- ¹¹ N. Leadbeater, K. Scott, L. Scott ; *J. Org. Chem.*, **65**, 3231 (2000)
- ¹² B. De Clercq, F. Lefebvre, F. Verpoort ; *New J. Chem.*, **9**, 1201 (2002)
- ¹³ Y. Shen, H. Tang, S. Ding ; *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1053 (2004)

Hoofdstuk 2


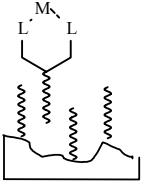
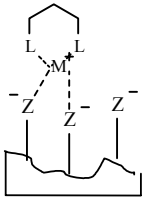
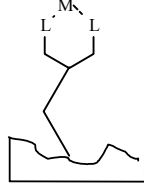
Vaste Fase Organische Synthese

2.1 Draggers voor Vaste Fase Organische Synthese (VFOS)

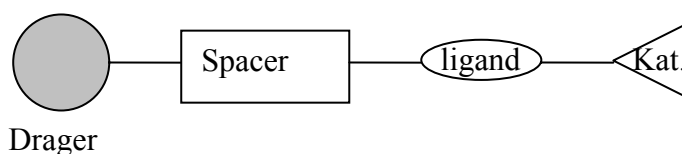
Sinds Merrifield¹ in de jaren '60 als eerste een licht-vernette PS-drager gebruikte voor de synthese van peptides, werd de basis gelegd voor een nieuw concept: vaste fase synthese (VFS). Ondanks het feit dat de voordelen van deze VFS vrijwel onmiddellijk duidelijk werden, werd het uitbreiden van dit concept van de peptidesynthese naar de organische synthese uitgesteld tot de jaren '80.^{2,3} Wereldwijd droegen laboratoria bij tot het ontwikkelen van het VFS-concept waarbij polymeren als drager voor o.a. reagentia of katalysatoren kunnen gebruikt worden. Pas aan het eind van de twintigste eeuw, onder invloed van de drang naar automatisatie en nood aan makkelijke, ecologische scheidingsmethoden, werden polymeerdragers in de organische synthese een belangrijk aandachtspunt. Drie mogelijkheden voor deze vaste fase organische synthese (VFOS) werden bekend: polymeer-reagentia, polymeer-katalysatoren en polymeer-substraten.

In dit doctoraatswerk wordt er gefocust op de polymeer-katalysatoren. De immobilisatie van een katalytisch complex op een vaste drager kan, naargelang de omstandigheden, op verschillende manieren gebeuren.⁴ Tabel 2.1 geeft een overzicht van enkele immobilisatietechnieken:

Tabel 2.1: Enkele technieken voor de immobilisatie van katalytische complexen⁴

Immobilisatietechniek		Opmerkingen/Problemen
Fysisorptie of encapsulatie		<ul style="list-style-type: none"> - De grootte van het metaalcomplex en strikte controle van de porositeit van de drager zijn van belang - Diffusieproblemen - Beperkte toepasbaarheid
Adsorptie		<ul style="list-style-type: none"> - Eenvoudige procedure - Beperkte toepasbaarheid - Mogelijke competitie met solventen of substraten
Immobilisatie via ionische binding		<ul style="list-style-type: none"> - Kan zowel anionisch als kationisch - Ionenuitwisselings-netwerken als drager - Mogelijke competitie met ionaire substraten en zouten
Immobilisatie via covalente binding		<ul style="list-style-type: none"> - Meest gebruikte en betrouwbare strategie - Kan met polymeerdragers of anorganische dragers - Brede toepasbaarheid

In dit werk komt enkel immobilisatie via covalente binding aan bod. De katalytische complexen worden hierbij vastgehecht via een ligand dat op zijn beurt, afhankelijk van de omstandigheden, via een spacermolecule of rechtstreeks op de drager covalent is geïmmobiliseerd. (figuur 2.1)



Figuur 2.1: Algemene voorstelling van een op een drager geïmmobiliseerde katalysator

Sinds de late jaren '90 begon men de voordelen van VFOS ten volle te beseffen: het reduceren van het zuiveringsproces tot een simpele filtratie, de mogelijkheid tot automatiseren, het netwerk dat eventueel kan optreden als beschermingsgroep, een eventuele vermindering van de toxiciteit en gevoeligheid van de geïmmobiliseerde moleculen,... Nochtans zijn er ook een aantal nadelen verbonden aan VFOS. De hogere kosten, de vaak lagere reactiviteiten o.w.v. diffusieproblemen en een moeilijkere karakterisatie van de drager

en het daarop geïmmobiliseerde species zijn de opmerkelijkste nadelen. Het werd duidelijk dat zowel academici als de industrie een grote toekomst voor VFOS voorzien, maar dat er nog een aantal obstakels en moeilijkheden te overwinnen zijn.

Lange tijd dacht men bij optimalisatie van VFOS vooral aan de optimalisatie van de spacers en/of liganden die substraten, reagentia of katalysatoren aan de drager vasthechten^{5,6}, terwijl het aandeel van de drager zelf verwaarloosd werd.⁷ Er werd aangenomen dat polymeerdragers in de organische reacties als inert beschouwd kunnen worden, d.w.z. zonder enige beduidende rol, terwijl ze in werkelijkheid in vele gevallen een belangrijke invloed blijken te hebben op het resultaat van de VFOS, zeker naarmate de synthese moeilijker en complexer wordt.^{8,9} Algemeen kan gesteld worden dat polymeerdragers dezelfde rol spelen in VFOS als het solvent in homogene organische synthese. Het is bijgevolg aanvaardbaar te stellen dat verschillende polymeermatrices een verschillend effect kunnen hebben op de organische reactie die ermee uitgevoerd worden.

Het uitbreiden van Merrifields concept naar de organische synthese, legde dan ook de nood aan andere dragers dan het klassieke, nog steeds meest gebruikte, Merrifield Resin (PS vernet met DVB) bloot. Een ideale drager zou moeten beschikken over volgende eigenschappen:

- Compatibiliteit met organische solventen en waterige oplossingen
- Inert blijven onder verschillende chemische en enzymatische reactiecondities (bestand zijn tegen bvb. zuur/base omstandigheden, radicalaire omstandigheden, reducerende en oxiderende omstandigheden,...)
- Goede fysische eigenschappen zoals thermische stabiliteit, mechanische stabiliteit, controle over eventuele deeltjesgrootte, goede zwel- en solvatatie-eigenschappen.
- Te verkrijgen met een grote variatie aan functionele groepen en een hoog gehalte aan functionele groepen.

In de laatste tien jaar werd er daarom meer aandacht besteed aan de verbetering van de eigenschappen van de bestaande dragers en aan de ontwikkeling van nieuwe dragers.^{7,10,11}

2.1.1 PS-dragers

De meest gebruikte polymeerdrager is nog steeds PS met DVB als vernetter: het Merrifield netwerk. De redenen voor deze populariteit zijn duidelijk: het is niet duur en verkrijgbaar in tal van variaties: met verschillende vernettingsgraden, verschillende deeltjesgroottes en met verschillende functionele groepen. Deze PS-netwerken worden meestal gesynthetiseerd door suspensiepolymerisatie.^{12,13} De basis voor dit proces is de dispersie van een organische fase,

die o.a. het monomeer, een radicalaire initiator en een vernetter bevat, in een waterige fase. De grootte van de aldus gevormde deeltjes wordt aangepast door de organische fase te roeren in de aanwezigheid van een surfactant dat de finale grootte van de deeltjes stuurt. De netwerkdeeltjes die gebruikt worden in VFOS hebben een sferische vorm en hebben meestal een diameter tussen 50 en 500µm.¹² Eén van de nadelen van deze Merrifield-netwerken is echter de incompatibiliteit van dit netwerk met meer polaire solventen.

In de loop der jaren werd daarom getracht om de eigenschappen van deze PS-dragers te optimaliseren in die zin dat ze bvb. meer compatibel worden met polaire solventen en een betere toegankelijkheid van de geïmmobiliseerde species toelaten. Verschillende strategieën werden hiervoor aangewend:

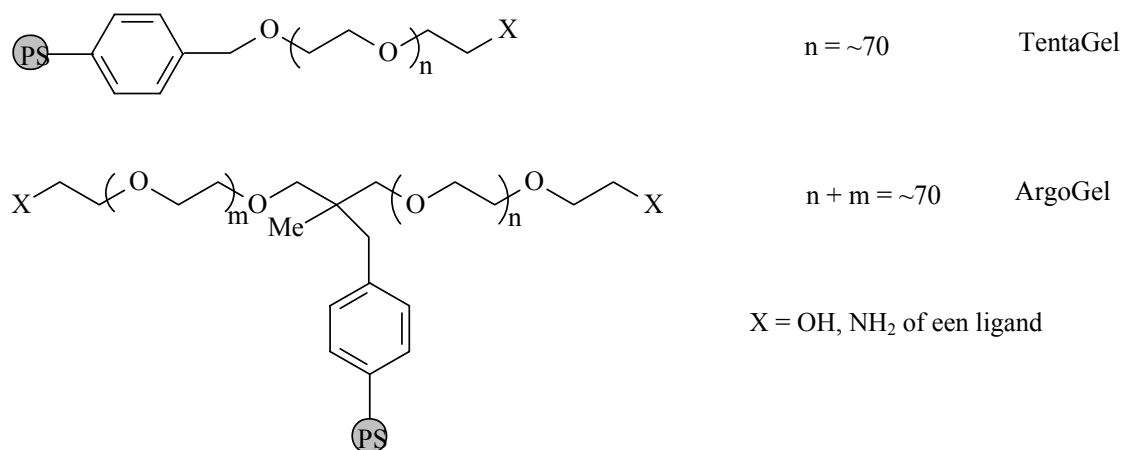
Geënte PS-netwerken

Om de PS-netwerken meer compatibel te maken met polaire solventen zoals water en alcoholen, werd in de eerste plaats gekozen voor het enten van meer polaire polymeerketens, zoals poly(ethyleenglycol) (PEG), op de PS-netwerken. Door lange PEG-ketens (50 à 60 EO-eenheden) te enten op een DVB-PS (70/30 w% PEG/PS), controleren de eigenschappen van het PEG het gedrag van de geënte netwerken. De goede compatibiliteit van PEG met vele solventen leidt tot een verbeterde zwelling van de PS-PEG-netwerken in solventen variërend van het apolaire toluen tot het polaire water.¹⁴ Deze betere zwelgraden bleken inderdaad eventuele diffusieproblemen te verhelpen. Er werd aangetoond dat substraten die werden vastgehecht aan deze netwerken, zich gedragen alsof ze zich in een enkel-solvent-omgeving bevinden wanneer het solvent dat gebruikt wordt om het netwerk te doen zwellen compatibel is met het netwerk en het substraat.¹⁵

Het gekendste en meest gebruikte PEG-geënte-PS-netwerk werd geïntroduceerd door Bayer en Rapp onder de naam **TentaGel**.¹⁶ TentaGel wordt bereid door het enten van PEO op hydroxylgefunctionaliseerd PS. Door het hoge PEG-gehalte (zo'n 70%) vertoont dit netwerk een goede compatibiliteit met o.a. alcoholen en water. Het grote nadeel van deze netwerken is hun lage functionaliteit (~0.2-0.3 mmol/g). Ondanks dit nadeel blijkt TentaGel een zeer populaire drager voor VFOS. Het is commercieel beschikbaar, reeds gederivatiseerd met een variatie aan bruikbare liganden en functionele groepen.

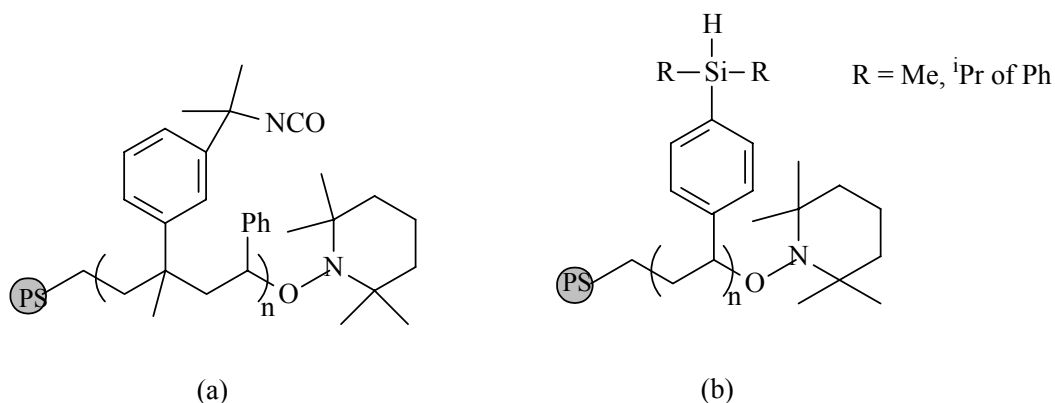
Labadie, Gooding *et al.* ontwikkelden een PEG-geënte-PS-netwerk dat tegemoet komt aan sommige problemen die met TentaGels werden waargenomen, met name de lage functionaliteit en de gevoeligheid voor Lewiszuren: nl. de zogenaamde **ArgoGels**.^{17,18} Deze ArgoGels vertonen een nog hogere zwelgraad dan de TentaGels. De zuur-gevoeligheid werd

getest en bleek nihil te zijn en er werden functionaliteiten bekomen tussen 0.32 en 0.5 mmol/g, iets hoger dan bij de TentaGels dus. Zowel met de TentaGels als met de ArgoGels werden de beste resultaten bekomen met ongeveer 70 EG-eenheden in de PEG-ketens.



Figuur 2.2: Dragers met PEG geënt op PS-netwerken : TentaGel en ArgoGel

De nood aan netwerken met een hogere functionaliteit, zetten Hodges et al. recent ertoe aan om de zogenaamde **Rasta-netwerken** te ontwikkelen. Deze geënte PS-netwerken werden gesynthetiseerd via levende radicalaire polymerisatie van verschillende monomeren op een PS-drager.^{19,20} Een TEMPO-methyl-PS-polymeer werd bereid, vertrekkend van het Merrifield netwerk. Vervolgens worden aan dit gederivatiseerde PS-netwerk de geschikte monomeren (voor (a) in figuur 2.3, een mengsel van 3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyaan en styreen, voor (b) in figuur 2.3, 4-dialkylsilylstyreen) toegevoegd en wordt het geheel opgewarmd. Het resultaat is een netwerk dat bestaat uit een vernette PS-kern van waaruit lineaire polymeren vertrekken. De maximale functionaliteit van de netwerken is ~ 2.5 mmol NCO/g netwerk voor de isocyaan-netwerken (a) en 3.8 mmol Si-H/g netwerk voor de silaan netwerken (b), wat zo'n tienmaal hoger is dan de functionaliteiten van de TentaGels en de ArgoGels.



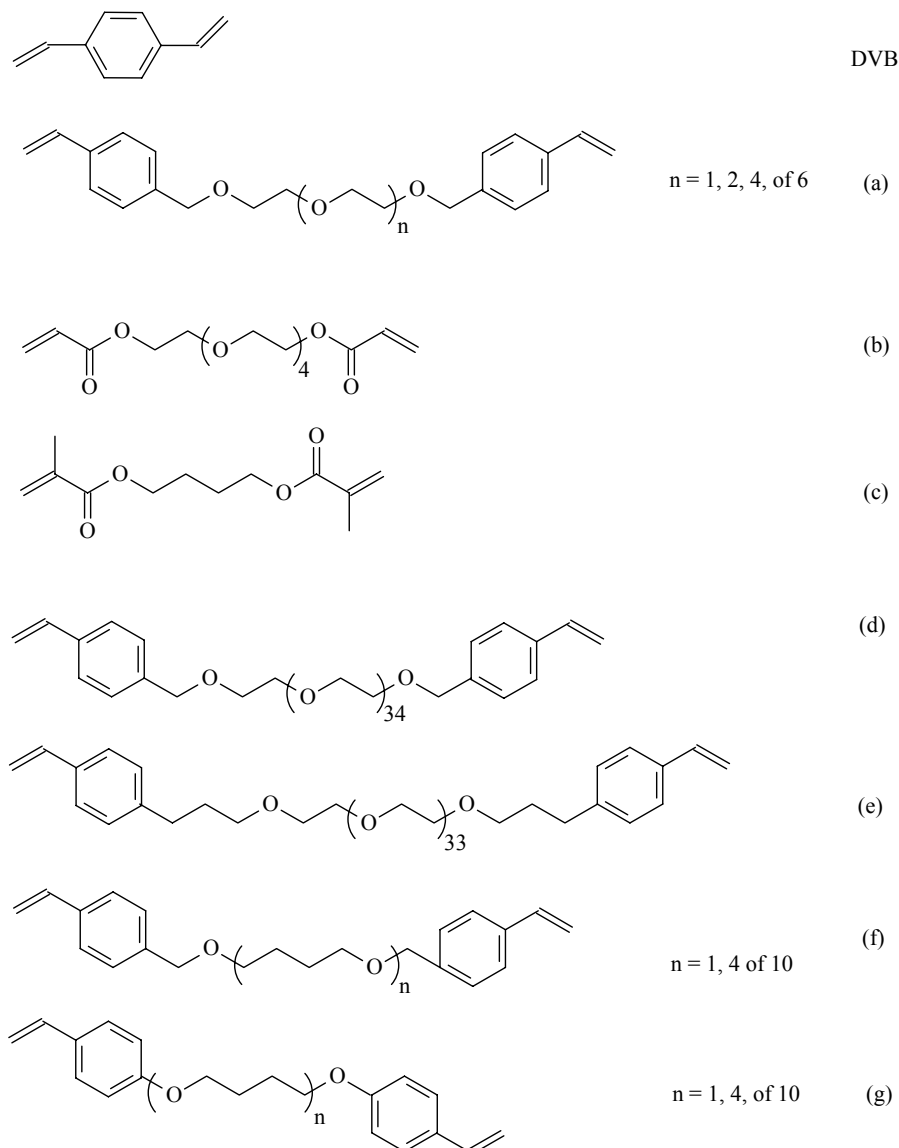
Figuur 2.3: Rasta-netwerken, gerapporteerd door Hodges et al.

Het isocyanaten-rastanetwerk werd met succes gebruikt als ‘scavenger’ netwerk voor primaire en secundaire amines.¹⁹ Het gebruik van deze netwerken in VFOS werd slechts voor de synthese van ureas getest.¹¹ De silaan-rastanetwerken werden gebruikt voor de immobilisatie van een aantal substraten.²⁰

Andere vernetters

Een andere aanpak die door een aantal groepen werd uitgetoetst, is de vervanging van DVB door een meer flexibele vernetter. Itsuno et al.²¹ waren de eerste die in plaats van het traditionele DVB, PEG als vernetter gebruikten (figuur 2.4.a). De PS-netwerken met PEG-vernetter (met $n = 1, 2, 4$, of 6) vertonen een hogere zwelgraad in solventen zoals toluen en dimethoxyethaan dan netwerken met het traditionele DVB. Een netwerk met 20% PEG ($n = 6$, ~ 8 mmol knooppunten per g netwerk) zwelt even goed als een netwerk met slechts 2% DVB (~ 0.3 mmol knooppunten per g netwerk), wat ongewoon is, aangezien algemeen geweten is dat de zwelgraad van een netwerk afneemt met stijgende vernetting.

Pillai et al. vervingen DVB door een hydrofiele, meer flexibele, vernetter zoals tetraëthyleen glycol diacrylaat (TTEGDA) (figuur 2.4.b)²² of butaandiol dimethacrylaat (BDODMA) (figuur 2.4.c)²³. Zij gebruikten deze nieuwe PS-netwerken voor de synthese van peptiden. Het invoeren van de meer flexibele vernetter bleek een schot in de roos: de drager kon de groeiende peptideketen beter verdragen, wat de synthese ervan uiteraard ten goede kwam.



Figuur 2.4: DVB en alternatieve vernetters in PS-netwerken : PEG-vernetter (a), TTEGDA (b), BDODMA (c), POEPS (d), POEPS-3 (e), Janda-vernetters (f en g)

Recent werd door Meldal et al. de synthese van een PS-netwerk met een lange PEG-keten als vernetter gerapporteerd.²⁴ Deze PEG-vernetter werd later door hen nog verbeterd zodat de vernetter minder gevoelig was voor Lewisuren e.d.²⁵ Dit leidde tot de synthese van de zogenaamde **POEPS-** (fig. 2.4.d) en **POEPS-3-netwerken** (fig. 2.4.e). De zwelgraad van deze netwerken werd vergeleken met de zwelgraad van PEG-geënte PS-netwerken (Tentagel, Argogel), PS-NH₂ en macroporeus PS.²⁶ Er werd waargenomen dat de POEPS-3 en POEPS-netwerken opmerkelijk meer zwellen in THF, acetonitrile, DMF, water en methyleenchloride dan de commerciële TentaGel, ArgoGel en macroporeus PS. De zwelgraad van de netwerken

bleek afhankelijk te zijn van zowel de lengte van de PEG-keten als van de vernettingsdichtheid.

De keuze van PEG als vernetter zorgt duidelijk voor netwerken met verbeterde zwelmogelijkheden en betere mechanische eigenschappen. Omdat het invoeren van een hydrofiële component niet altijd wenselijk is, gebruikten Janda et al. een vernetter die gebaseerd is op poly(tetrahydrofuran) (PTHF). De keuze voor deze PTHF-vernetters was gebaseerd op de redenering dat compatibiliteit tussen vernetter en solvent de reactie ten goede zou kunnen komen. THF is een veel frequenter gebruikt solvent in de VFOS dan ethyleenglycol (dat gelijkaardig is aan de PEG-vernetters). De op THF gebaseerde vernetters werden gesynthetiseerd door een Williamson ether synthese van een diol.²⁷ De combinatie van deze vernetters met PS leidt tot de zogenaamde **JandaJels**[®] (verkrijgbaar bij Aldrich). Zwelstudies wezen uit dat de JandaJels een opmerkelijke zwelgraad vertonen in solventen zoals THF, CH₂Cl₂, benzeen en dioxolaan in vergelijking met de klassieke PS-DVB-netwerken.^{28,29} Er werd weer vastgesteld dat de zwelgraad verandert met de vernettingsdichtheid. De lengte van de vernetter heeft in dit geval echter vreemd genoeg geen invloed op de zwelgraad. Men kan zich hierbij echter afvragen of het verschil tussen 4 en 10 THF-structuureenheden wel groot genoeg is om een groot verschil in zwelgraden waar te nemen.

Aangezien algemeen wordt aangenomen dat een betere zwelgraad gepaard gaat met een betere toegankelijkheid van de geïmmobiliseerde species³⁰, besloten Janda et al. terecht dat de JandaJels in vele gevallen van VFOS misschien wel eens een betere keuze zouden zijn dan de dragers die tot dan toe al gekend waren. Het nut van deze netwerken werd o.a. al gedemonstreerd als drager voor het chirale (salen)Mn-complex in de Jacobsen asymmetrische epoxidatie van styreen.³¹ De JandaJels waren een opmerkelijke verbetering, aangezien eerdere pogingen met andere dragers er niet in slaagden om de geïmmobiliseerde katalysator te hergebruiken en de enantioselectiviteit niet te doen verlagen. De JandaJels werden ook met succes gebruikt in de peptidesynthese³², waarbij de betere solvatatie van de peptideketen het resultaat ten goede kwam. Recent werden de JandaJels ook gebruikt als drager voor een Cu-katalysator in de Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie (ATRP, zie 2.2) van o.a. MMA.³³

Macroporeuse PS-netwerken

De term ‘macroporeus’ is in dit geval ietwat misleidend, aangezien de term niet slaat op poriëngroottes. De term ‘macroporeuse netwerken’ slaat daarentegen op een type sterk-vernette netwerken dat een permanente poriënstructuur vertoont, zelfs in droge toestand.¹⁰ De netwerken die tot hiertoe besproken werden behoren tot de zogenaamde ‘gel-type netwerken’. Wanneer er tijdens de suspensiepolymerisatie van een styreen-DVB-mengsel een geschikt (meestal laagkokend) organisch solvent wordt toegevoegd dat aan het eind van de polymerisatie kan verwijderd worden, dan ontstaat een netwerk met een verschillende structuur dan deze gel-type-netwerken. De polymeermatrix van dit netwerk is namelijk eerder heterogeen, met permanente poriën.



Figuur 2.5: Synthese en uiteindelijke structuur van macroporeuse netwerken: a) vorming van het polymeernetwerk, b) de porogene fase vult de voorlopige holtes, c) na verwijdering van de porogene fase (meestal een laagkokend solvent) verkrijgt men een droog macroporeus netwerk. (1) fasescheiding tussen het solvent en het polymeermengsel, (2) verwijdering van de porogene fase.

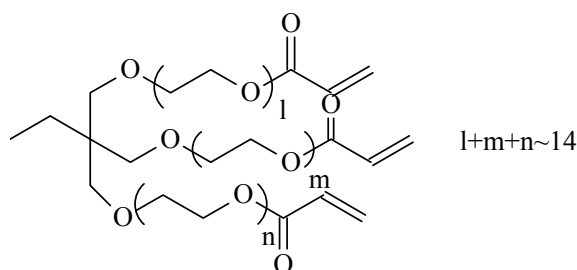
Omwille van hun hoge vernettingsgraad, vertonen de macroporeuse netwerken over het algemeen lage zwelgraden in organische solventen. Door hun poreuse structuur kunnen alle solventen (ongeacht polair of apolair) echter wel makkelijk tot in het binnenste van de netwerken diffunderen. Aangezien deze netwerken bovendien een grote robuustheid vertonen onder lage druk en in continue ‘flow’-processen, wonnen ze aan populariteit als dragers in de peptidesynthese.^{7,12} Een nadeel van deze macroporeuze netwerken is hun soms lage gehalte aan functionele groepen en het feit dat er bij de synthese van deze netwerken extra aandacht moet besteed worden aan een goede controle over de poriëngrootte.

2.1.2 Niet-PS-polymeernetwerken

De zoektocht om de eigenschappen van de traditionele drager, het Merrifield netwerk, te verbeteren, inspireerde een aantal onderzoekers om het PS te verlaten en op zoek te gaan naar nieuwe polymeerdragers, vaak met meer polaire monomeren zoals acrylaten en acrylamides.

Vernette ethoxylaate acrylaate netwerken

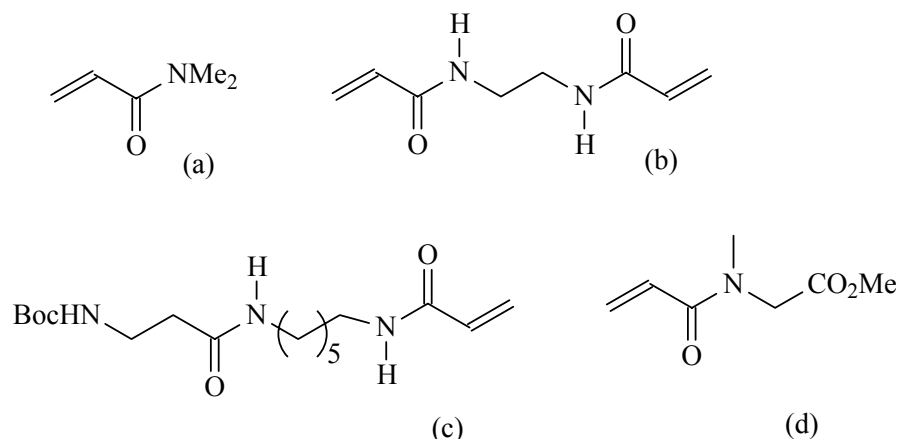
Bij de synthese van de meeste dragers wordt erop gelet om zo weinig mogelijk vernetter toe te voegen. Barany et al. hielden er een andere aanpak op na.³⁴ Zij synthetiseerden een polymeerdruager met een hoog gehalte aan vernetter, die toch nog de goede zweleigenschappen van een weinig vernet polymeernetwerk vertoont. Daarnaast vertoonden deze netwerken ook zeer goede mechanische eigenschappen, zodanig dat ze kunnen gebruikt worden in continue ‘flow’processen. Deze netwerken worden **CLEAR-netwerken** genoemd (Cross-Linked Ethoxylate Acrylate Resins).



Figuur 2.6 : Vernetter die gebruikt wordt bij de synthese van CLEAR-netwerken

Polyacrylamides

In een poging om de opbrengst van iedere stap in de vaste-fase-peptide-synthese te verbeteren en de hoeveelheid onzuiverheden in dit proces te verminderen, bedachten Sheppard et al. dat een meer polaire vaste drager, die de groeiende peptideketen beter solvateert, beter zou zijn dan de traditionele PS-dragers. Zij ontwikkelden hiervoor dragers die gebaseerd werden op dimethylacrylamide.³⁵ Deze netwerken worden gevormd door suspensiepolymerisatie van een mengsel van monomeren zoals N,N-dimethylacrylamide (fig. 2.7.a), bis(acrylamido)ethaan (2.7.b) als vernetter en N-(N-t-butoxycarbonyl-β-alanyl)-N'-acryloyl hexamethyleendiamine (2.7.c) of het acryloylderivaat van sarcosine methylester (2.7.d) als functioneel monomeer. De resulterende netwerken blijken mechanisch sterk te zijn en te zwellen in een groot aantal solventen die worden gebruikt in de peptidesynthese.

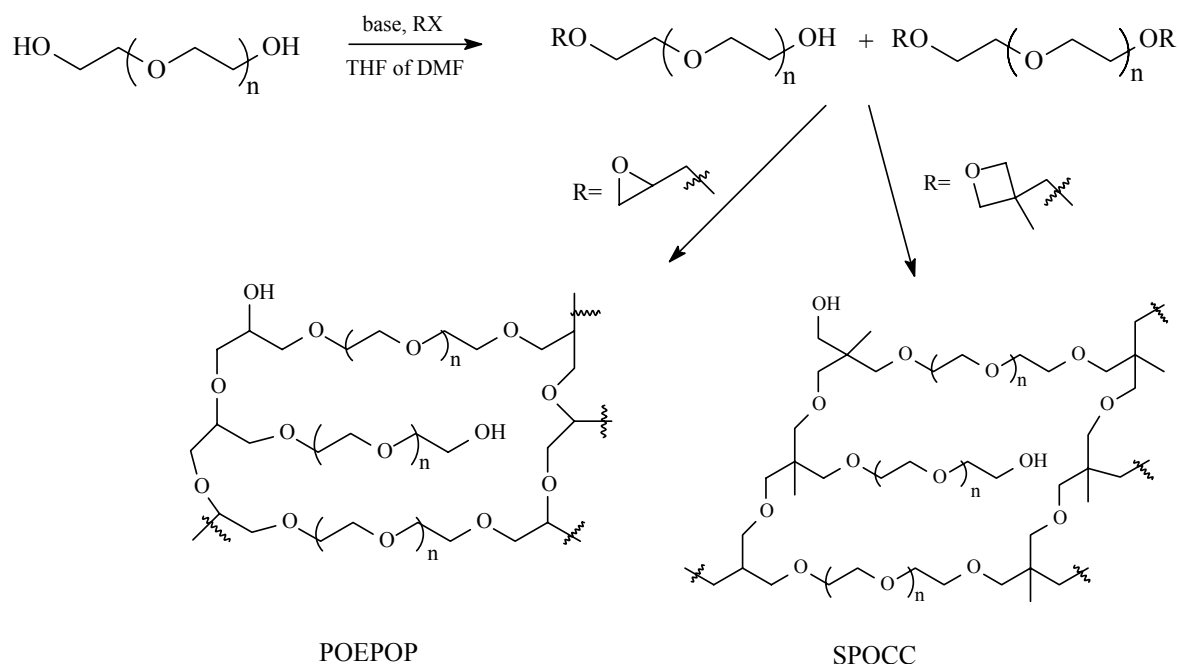


Figuur 2.7: Monomeren en vernetter die gebruikt worden voor de synthese van polyacrylamidenetwerken, gerapporteerd door Sheppard *et al.*³⁵: N,N-dimethylacrylamide (a), bis(acrylamido)ethaan (b), N-(N-t-butoxycarbonyl- β -alanyl)-N'-acryloyl hexamethyleendiamine (c) en het acryloylderivaat van sarcosine methylester (d)

Andere onderzoeksgroepen synthetiseerden gelijkaardige netwerken door N,N-dimethylacrylamide te combineren met andere functionele monomeren en vernetters. Walter et al. gebruikte N-acryloyl-1,6-diaminohexaan als functioneel monomeer.³⁶ Meldal gebruikte bis-2-acrylamidoprop-1-yl-PEG₁₉₀₀ als vernetter en vormde zo het zogenaamde **PEGA-netwerk**, een zeer polair, mechanisch stabiel netwerk.³⁷ Janda et al. gebruikte het kleinere ethyleenglycol als vernetter voor N,N-dimethylacrylamide en stelden vast dat de resulterende netwerken een betere compatibiliteit met water vertonen dan wanneer bis(acrylamido)ethaan (fig. 2.7.b) als vernetter wordt gebruikt.^{11,38}

SPOCC, POEPOP

Polyacrylamide als basis voor een netwerk, bleek inderdaad voor meer polaire matrices te zorgen. Deze netwerken bleken echter niet altijd even compatibel met alle organische reacties (bvb. de vaste fase glycosylaties³⁹). In een poging om een voldoende polaire matrix te verkrijgen die toch bestand is tegen allerlei reactiecondities, vervingen Medal et al. de amideruggegraat van het eerder beschreven PEGA-netwerk door het meer stabiele ethergefunctionaliseerde polyoxypropyleen. Het netwerk dat hierdoor bekomen werd, is het zogenaamde **POEPOP-netwerk**.²⁴ (fig. 2.8) Het werd gesynthetiseerd door een anionische polymerisatie van epoxide-gefunctionaliseerde macromonomeren.

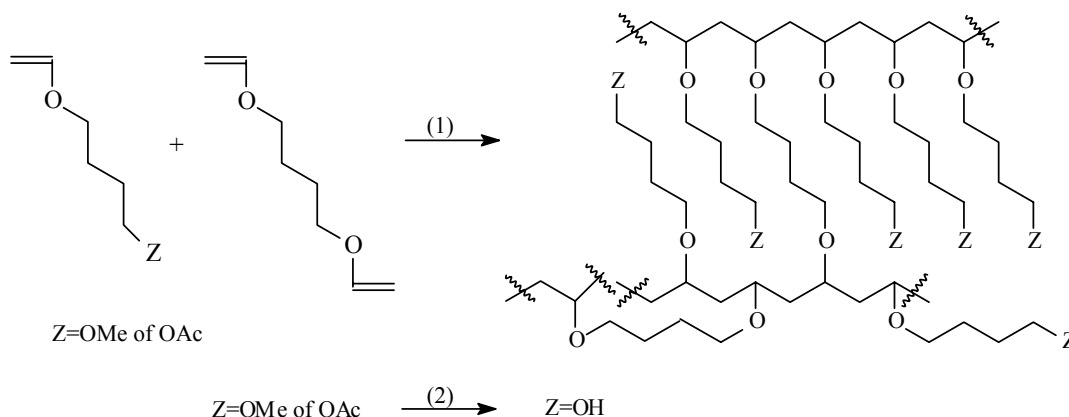


Figuur 2.8: Synthese van POEPOP- en SPOCC-netwerken door Medal et al.

Door een kationische ring-openingpolymerisatie van met een oxetaanring gefunctionaliseerde PEG-ketens, werden de eigenschappen van de POEPOP-netwerken nog verbeterd.⁴⁰ De netwerken die hierdoor ontstaan worden **SPOCC-netwerken** genoemd. Deze netwerken bleken zeer stabiel te zijn in een waaier aan reactiecondities. De SPOCC-netwerken hebben zowel in de peptidesynthese als in de organische synthese hun nut bewezen.

Poly(vinylether)netwerken (SLURPS)

Zeer recent werden door Steinke et al. de zogenaamde SLURPS (Superior Liquid Uptake Resins for Polymer-supported Synthesis) gerapporteerd.⁴¹ Volgens deze groep werden tot dan al een aantal succesvolle dragers gerapporteerd, maar voldeed geen enkele drager aan alle voorwaarden waaraan een ideale drager zou moeten voldoen. Merrifield en JandaJels bvb. zijn niet polair genoeg, TentaGels, ArgoGels, SPOCC en POEPOP zijn wel hydrofiel genoeg, maar vertonen een eerder lage functionaliteit. De polyacrylamidenetwerken en PEGA vertonen een uitstekende compatibiliteit met meer polaire solventen, maar zijn beperkt door een gebrek aan chemische inertie (amidegroepen!). Steinke et al. menen de oplossing te vinden in netwerken op basis van vinylethers.



Figuur 2.9: Synthese van de op vinyl ethers gebaseerde SLURPS, gerapporteerd door Steinke et al. Reactieomstandigheden: (1) synthese netwerk: $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ als katalysator, in CH_2Cl_2 ged. 3h bij -78°C tot 0°C , (2) omzetting tot hydroxylgroep: KOH , $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, 24h reflux

De netwerken vertonen een goede zwelgraad en een hogere functionaliteit dan de eerder beschreven netwerken. Het gebruik van deze netwerken in VFOS wordt nog onderzocht.

2.1.3 Anorganische dragers

Door een aantal opmerkelijke verbeteringen en aanpassingen kennen een aantal anorganische materialen ook een grote populariteit als drager. Aangezien deze materialen over het algemeen niet zwellen, vertonen zij een grote mechanische stabiliteit en worden ze beschouwd als uitstekende dragers voor gebruik in continue reactorsystemen. Daarnaast vertonen de anorganische materialen algemeen een betere thermische en chemische stabiliteit dan de organische materialen. De anorganische materialen kunnen worden ingedeeld op basis van hun porositeit: *microporeuze* materialen, met poriëngroottes lager dan 2 nm, *macroporeus*, met poriëngroottes groter dan 50 nm en *mesoporeus*, met intermediare poriënafmetingen.⁴² Tabel 2.2 geeft enkele voorbeelden van anorganische materialen.

Tabel 2.2: IUPAC naamgeving voor anorganische materialen volgens hun poriëngrootte⁴³

Type materiaal	Poriëngrootte	Voorbeeld
Microporeus	< 2 nm	Zeolieten, aluminofosfaten, silica gel, actieve kool
Mesoporeus	2-50 nm	Silica gel, kleien ⁴⁴ , moleculaire Zeven (M41S-materialen)
Macroporeus	> 50 nm	Poreus glas, actieve kool

Voorals silica gel en materialen op basis van zeolieten⁴⁵ en metaaloxides (waarvan MCM-41⁴⁶ één van de meest gekende is), hebben als drager reeds voor veelbelovende resultaten gezorgd, vooral als drager voor katalysatoren.

2.2 Geïmmobiliseerde Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie

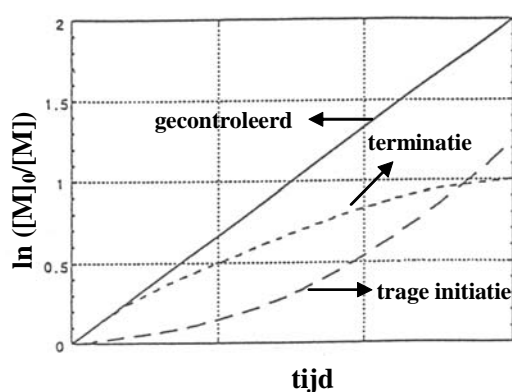
Het doel van dit doctoraat is in eerste instantie het ontwikkelen en karakteriseren van een nieuw type polymeerdrager. In een tweede fase worden deze materialen aangewend voor de immobilisatie van katalysatoren. In een laatste stap worden deze nieuwe katalytische systemen aan de hand van een aantal testreacties getest. Eén van die testreacties is de Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie (ATRP). In wat volgt wordt dieper ingegaan op deze reactie en het gecontroleerde karakter ervan. Tevens wordt het nut van VFOS in het geval van ATRP nader bekeken.

2.2.1 Levende gecontroleerde polymerisaties

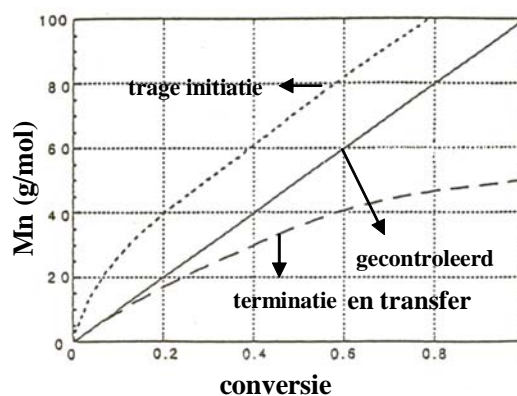
De term ‘levende polymerisatie’ werd het eerst gedefinieerd door Szwarc⁴⁷ als een ketengroeiende polymerisatie zonder irreversibel ketenbrekende reacties zoals transfer- of terminatiereacties. Eens een keten m.a.w geïnitieerd is, zou deze bij een absoluut levende polymerisatie moeten verder groeien tot al het monomeer geconsumeerd is. Om ook een goede controle te bekomen over het moleculaire gewicht en de polydispersiteit, moet de levende polymerisatie echter ook gecontroleerd verlopen. Deze controle over de polymerisatie wordt vooral bekomen door een kwantitatieve en snelle initiatie. Indien de initiatie sneller verloopt dan de propagatie, leidt elke initiator molecuul op deze manier van bij het begin van de reactie tot één polymeerketen wat controle over het moleculair gewicht en de polydispersiteit mogelijk maakt. Dit betekent dat de polymerisatiegraad (DP_n) op voorhand kan bepaald worden en gelijk is aan de verhouding gereageerd monomeer t.o.v. de initiatorconcentratie ($DP_n = \Delta([M]/[I]_0)$) en dat de polydispersiteiten de Poissonverdeling benaderen ($DP_w/DP_n \sim 1 + 1/DP_n$).

Om uit te maken of een bepaalde polymerisatie voldoet aan de vereisten van een levend systeem, moeten verschillende parameters worden onderzocht. Er moet voldaan zijn aan volgende voorwaarden:

- Het semi-logaritmisch kinetisch verband tussen $\ln([M]_0/[M])$ en de tijd moet lineair zijn, wat wil zeggen dat de reactie eerste orde is in de monomeerconcentratie. Dit wijst er op dat het aantal groeiende ketens constant blijft gedurende de reactie. Een afwijking in stijgende zin t.o.v. het lineaire verloop wijst op een trage initiatie, terwijl een afwijking in negatieve zin kan wijzen op het optreden van terminatiereacties. (figuur 2.10.a)
- Er moet een lineair verband zijn tussen de moleculaire massa (M_n) en de conversie. Moleculaire gewichten die lager zijn dan verwacht, wijzen op terminatie- en/of transferreacties. Moleculaire gewichten die hoger zijn dan verwacht wijzen op het verlies van radicalen ten gevolge van inefficiënte initiatie, koppelingsreacties of reacties met onzuiverheden (O_2 bvb.) (figuur 2.10.b)
- In geval van een snelle initiatie moeten de polydispersiteiten een Poissonverdeling vertonen en dalen met de conversie.



(a)



(b)

Figuur 2.10 a en b:⁴⁸ Effect van het voorkomen van trage initiatie, transfer- en terminatiereacties op a) grafiek van $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. tijd en b) grafiek van M_n i.f.v. de conversie (figuur overgenomen uit ref. 49).

Het concept 'levende polymerisatie' werd voor het eerst uitgewerkt door M. Szwarc m.b.v. een anionische polymerisatie^{47,49}. Het ontwikkelde systeem van Szwarc was gebaseerd op ionaire species waarbij een verschil in reactiviteit kon optreden naargelang het ion voorkwam als ionenpaar of vrij ion. De levende polymerisatie trok onmiddellijk de aandacht omwille van een aantal interessante mogelijkheden die ermee gepaard konden gaan: levende polymerisatie

maakt immers de ontwikkeling van een aantal nieuwe polymeerarchitecturen zoals blokcopolymeren en goed gedefinieerde polymeren mogelijk.

In de jaren 1980 en 1990 werden de meest markante doorbraken in de chemie van de levende polymerisaties opgetekend op het gebied van kationische en radicalaire polymerisaties. Tot dan toe bleef de levende polymerisatie beperkt tot de anionische polymerisaties, die echter aangewezen was op slechts een aantal monomeren met elektronenzuigende groepen (styreen, butadieen, ethyleenoxide,...). Radicalaire en kationische polymerisaties werden lange tijd als oncontroleerbaar beschouwd omwille van het feit dat carbokationen en radicalen heel reactief zijn en een grote neiging vertonen voor transfer- en terminatiereacties. De oplossing voor de kationische en later ook de radicalaire polymerisaties lag in systemen waarbij een dynamische uitwisseling bestond tussen slapende en actieve species. Deze dynamische uitwisseling leidt tot een drastische vermindering van de hoeveelheid actieve centra waardoor eventuele nevenreacties bijgevolg in grote mate onderdrukt worden.

Het concept van dynamische uitwisseling werd al snel toegepast op een grote variëteit van monomeren, gebaseerd op verschillende reactiemechanismen^{56,50}. In 1984 bvb. rapporteerden Higashimura en Sawamoto voor het eerst de gecontroleerde kationische polymerisatie van poly(vinylethers) met een initiatiesysteem bestaande uit een combinatie van waterstofjodide (HI) en jood (I_2)^{51,52,53}. Hierbij komt het terminale ketenuiteinde bijna volledig voor onder de vorm van een stabiel jodide dat geen terminatie- of transferreactie kan ondergaan (zie 3.2.3).

De levende/gecontroleerde radicalaire polymerisatie bleef aanvankelijk ietwat achter op deze evolutie. De radicalaire polymerisatie vormt echter een hoeksteen van de huidige chemische industrie met een productie van miljoenen tonnen polymeren en copolymeren per jaar,⁵⁴ een populariteit die vooral te wijten is aan de feiten: een groot aantal radicalair polymeriseerbare monomeren komt door de radicalaire polymerisatie in aanmerking voor een groot aantal (co)polymerisaties, de radicalaire polymerisatie is een relatief eenvoudig proces en radicalaire processen vertonen een zekere inertheid t.o.v. functionele groepen en protische solventen, waardoor er kan gewerkt worden onder minder drastische omstandigheden (zuiverheid, temperatuur, water,...), in tegenstelling tot de ionische polymerisaties.

Bij anionische en kationische polymerisaties worden omwille van het feit dat gelijksoortige ladingen niet met elkaar reageren, terminatiereacties tussen polymeercentra uitgesloten. Radicalen daarentegen kunnen deze terminatiereacties wel ondergaan, waardoor het levende karakter bij de radicalaire polymerisaties verloren gaat. Aangezien de propagatiesnelheid

eerste orde is in de concentratie van de radicalen en de terminatiereactie tweede orde, kan een vermindering van de concentratie aan radicalen het aandeel van terminatie sterker doen dalen dan de propagatie, met een betere controle over de polymerisatie als gevolg.

$$R_p = k_p [M] [P^*] \quad (2.1) \text{ waarbij } R_p = \text{snelheid propagatie,}$$

$$k_p = \text{propagatiesnelheidsconstante,}$$

$$[M] = \text{monomeerconcentratie}$$

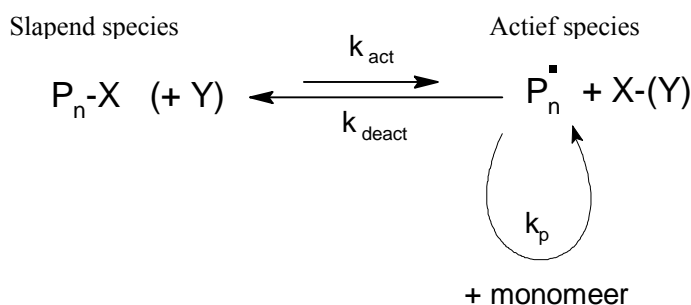
$$R_t = 2 k_t [P^*]^2 \quad (2.2) \text{ waarbij } R_t = \text{snelheid van terminatie,}$$

$$k_t = \text{terminatiesnelheidsconstante,}$$

$$[P^*] = \text{radicaalconcentratie}$$

Om een lagere concentratie aan radicalen te verkrijgen zou een langzame initiatie van de radicaalinitiator een mogelijke oplossing kunnen zijn. Dit impliceert echter een voortdurende initiatie gedurende de volledige reactietijd, wat een verlies van de controle over polydispersiteiten en moleculaire gewichten zou veroorzaken. Een lage concentratie aan radicalen moet dus op een andere manier gerealiseerd worden.

De oplossing voor dit probleem werd uiteindelijk, net zoals bij de kationische polymerisaties, gevonden in een dynamisch evenwicht tussen een actief en een slapend species.



Figuur 2.10: Activatie- en deactivatieproces voor gecontroleerde radicalaire polymerisaties.

In het geval van radicalaire polymerisaties kan het slapend species P_n-X thermisch of door middel van een katalysator (Y) worden geactiveerd om het actieve species P_n^{\bullet} te vormen. Deze activatie wordt gekenmerkt door een activeringssnelheidsconstante k_{act} . De activatie kan gevolgd worden door additie van één of meerdere monomeren, waarna het actieve species weer wordt gedesactiveerd door terugreactie met de deactivator X tot het slapend species. De additie van het monomeer gebeurt met een polymerisatiesnelheidsconstante k_p , de deactivatie

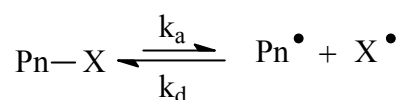
gebeurt met een deactiviteitsconstante k_{deact} . Om terminatiereacties te vermijden en levende polymerisaties te bekomen moet k_{deact} groter zijn dan k_{act} . De polydispersiteit en de moleculaire gewichtscontrole wordt in deze systemen bepaald door de relatieve verhouding van k_{deact} t.o.v. k_p .

Algemeen kan dus gesteld worden dat levende/gecontroleerde polymerisaties ketengroeiprocessen zijn in afwezigheid van transfer- of terminatiereacties, waarbij de initiatie sneller is dan de propagatie en er een snelle uitwisseling is tussen species van verschillende reactiviteit in vergelijking met de polymerisatiesnelheid.^{55,56,57}

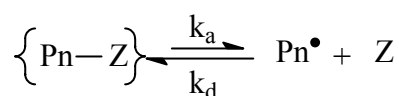
De meest succesvolle vormen van gecontroleerde radicalaire polymerisatie worden onderverdeeld in drie klassen, naargelang het type uitwisselingsproces:

1. Het eerste systeem is gebaseerd op een desactivatie van de groeiende radicalen met relatief stabiele radicalen X^\bullet die niet kunnen adderen op een monomeer, maar enkel kunnen reageren met het polymeerradicaal, nl. 'persistente radicalen'⁵⁸. De reversibele activatie gebeurt door het slapende ketenuiteinde thermisch of fotochemisch homolytisch te breken, waardoor het stabiele persistent radicaal weer vrijkomt. Deze activatie gebeurt al dan niet in de aanwezigheid van een katalysator. Het gehalte aan deze stabiele tegenradicalen X^\bullet is best hoger dan het gehalte aan groeiende radicalen, zodat deze sneller reversibel deactiveren met X^\bullet dan termineren met andere groeiende radicalen.

Voorbeelden die volgens dit principe werken zijn ondermeer polymerisatie met TEMPO en Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie.



2. Het tweede uitwisselingsproces is gesteund op een omkeerbare reactie tussen een groeiend radicaal en een species met een even aantal elektronen, tot vorming van een slapend persistent radicaal. Z kan een niet-polymeriseerbaar vinylmonomeer zijn (bvb. stilbenen), of een anorganisch of organisch species.



3. Het derde systeem is gebaseerd op de thermodynamische neutrale uitwisseling van een functionele groep tussen een slapende en een actieve polymeerketen.

Een voorbeeld hiervan is het Radicaire Additie-Fragmentatie Transferpolymerisatie (RAFT)⁵⁹



In de drie systemen geldt telkens de voorwaarde dat het deactivatieproces van de propagerende radicalen snel genoeg moet verlopen om de concentratie aan radicalen laag genoeg te houden en eventuele terminatie- en transferreacties te vermijden. Vooral in de eerste twee systemen liggen de evenwichten sterk naar de kant van het slapende species.

Het eerste bewijs van een gecontroleerde radicaire polymerisatie werd geleverd door Borsig die triaryl en diaryl als beschermende groepen gebruikte in de polymerisatie van MMA⁶⁰. Dit systeem bleek echter nog verre van ideaal. Ook Minoura⁶¹ en Otsu⁶² beschreven nieuwe concepten voor de gecontroleerde radicaire polymerisatie. Hoge polydispersiteiten en lage initiatorefficiëntie bleven echter een steeds terugkerend probleem. Het eerste succesvolle concept werd ontwikkeld door Rizzardo en Solomon in de jaren '80 met de zogenaamde TEMPO-polymerisaties^{63,64,65}, systemen gebaseerd op een dynamisch evenwicht met het stabiele radicaal TEMPO. Lange tijd kreeg dit systeem veel aandacht, ook al bleven de toepassingen lange tijd beperkt tot styreen en derivaten. In 1995 werden 2 zeer beloftevolle systemen ontwikkeld door twee verschillende groepen. Sawamoto en co ontwikkelden een systeem met RuCl₂(PPh₃)₂ geactiveerd door aluminium alkoxides als katalytisch systeem⁶⁶. Matyjaszewski en co ontwikkelden een gelijkaardig systeem met CuX(2bipy) als katalytisch systeem⁶⁷. Beide systemen waren gebaseerd op de zogenaamde atoomtransfer radicaire additie en werden om die reden Atoom Transfer Radicaire Polymerisatie (ATRP) gedoopt.

2.2.2 Atoom Transfer Radicaire Polymerisatie

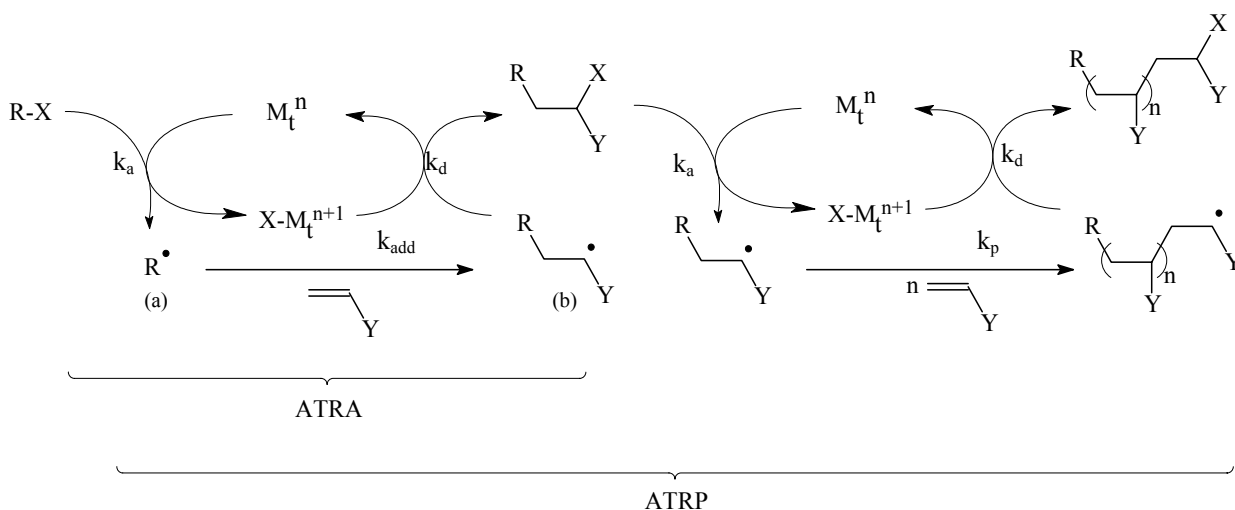
ATRP is een techniek die gegroeid is uit de Atoomtransfer Radicaire Additie (ATRA) of de transitietaal gekatalyseerde Kharasch additie, een principe dat gebruikt wordt in de organische synthese voor de vorming van C-C bindingen^{68,69} (figuur 2.12). Atoomtransfer Radicaire Additie werd genoemd naar de transfer van een halogeenaatoom van een alkylhalide naar een transitietaalcomplex om zo een actief radicaal te genereren. Dit wordt gevolgd door de additie van een alkeen, waarna de terug-transfer van het halogenide X van

het transitie metaalcomplex naar het nieuw gevormde radicaal kan plaatsvinden. Hierbij ontstaat het eindproduct RYX en wordt de katalytische cyclus afgesloten.

Opdat bij ATRA maar één additiestap mag gebeuren, moeten de substraten zo gekozen worden dat het nieuw gevormde radicaal (b uit fig. 2.12) minder gestabiliseerd is dan het initiële radicaal (a uit fig. 2.12). Op die manier zal het irreversibel reageren met het metaalcomplex en enkel een inactief alkylhalogenide opleveren (RXY).

ATRA kan uitgebreid worden tot ATRP door aanpassing van de reactiestappen zodat meer dan één monomeeradditie toch mogelijk wordt. Als de radicalaire species in een Kharash reactie, voor en na additie van het monomeer, een gelijkaardige reactiviteit bezitten, kan de reactie zich herhalen, totdat al het monomeer is opgebruikt. Dit proces resulteert in een groeiende polymeerketen.

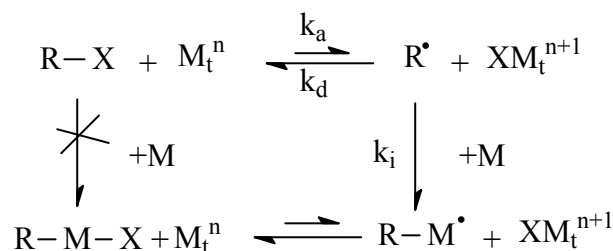
Figuur 2.12 geeft het reactieschema voor ATRA en ATRP weer¹⁰⁰.



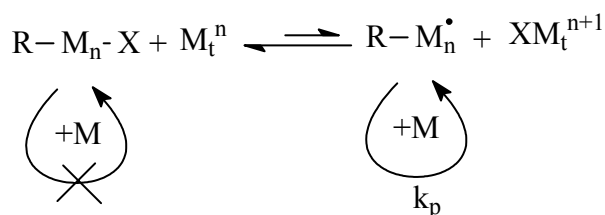
Figuur 2.12: De extensie van ATRA naar ATRP

Kort samengevat is het basisprincipe van ATRP dus een dynamisch evenwicht waarbij een transfer van een halogeenatoom naar een metaalcomplex gebeurt zodat een reactief radicaal gegenereerd wordt. Deze generatie wordt gevolgd door additie van één of meerdere monomeereenheden, waarna het halogeenatoom terug overgaat van het metaal-complex naar het productradicaal en het reactieve radicaal weer slapend maakt. Deze activatie-additie-deactivatie-cyclus herhaalt zich vervolgens in principe tot al het monomeer opgebruikt is. (fig. 2.13)

Initiatie



Propagatie


Figuur 2.13: het mechanisme van ATRP

Het voordeel van ATRP t.o.v. andere radicalaire processen is dat het een zeer efficiënte methode is voor de synthese van vele polymeren met welbepaalde compositie, functionaliteit en moleculair gewicht en met een nauwe gewichtspolydispersiteit.

Het is een zeer effectieve methode om eindgroepgefunctionaliseerde polymeren te bereiden. Via ATRP wordt immers een polymeerketen bekomen met een halogeeneindgroep. Deze eindgroep kan omgezet worden tot o.a. azide-, amine- of allylgroepen, die op hun beurt makkelijk kunnen omgezet worden tot andere gewenste functionele groepen^{70,71,72}. Door gebruik te maken van bifunctionele initiatoren kunnen telechelische polymeren bekomen worden⁷³.

Ondanks het feit dat een ATRP-proces bruikbaar is voor veel monomeren, is het geen rechtlijnige methode. Een ATRP-reactie is steeds een multi-component systeem bestaande uit monomeer, metaalcomplex en een initiator. Om de reactie succesvol uit te voeren moet er dan ook rekening gehouden worden met een aantal parameters: het monomeer, de initiator met een transfereerbaar halogeen, de transitimetaalkatalysator, in sommige gevallen een additief en zoals in elke chemische reactie de temperatuur en het solvent. Hieronder wordt de rol van elk van deze reactieparameters kort besproken.

2.2.2.A) Het Monomeer

Een verscheidenheid aan monomeren werden reeds met groot succes gepolymeriseerd via ATRP. Voorbeelden van monomeren zijn: styreen(derivaten)⁷⁴, (methyl)methacrylaat⁷⁵, (methyl)acrylamide, acrylonitril⁷⁶, vinylpyridine⁷⁷,... Een algemene voorwaarde voor deze monomeren is het bezit van substituenten die het propagerende radicaal stabiliseren (bvb. aromatische ringen, carboxylgroepen,...). De polymerisatie van minder reactieve monomeren zoals bvb. etheen of propen via ATRP is daarom een uitdaging die nog niet verwezenlijkt is. Elk monomeer wordt getypeerd door zijn eigen atoomtransfer evenwichtsconstante ($K_{eq} = k_a / k_d$) voor het evenwicht tussen de actieve en de ‘slapende’ species. Bij een te lage K_{eq} , treedt geen of heel trage polymerisatie op. Bij een te hoge K_{eq} wordt de bijdrage van terminatiereacties te belangrijk omwille van de hoge concentratie aan radicalen.

Een ander belangrijk aspect van een monomeer is het eventuele voorkomen van functionele groepen die kunnen complexeren met de katalysator en hem op die manier inactief kunnen maken. Aminegroepen, carbonzuren en eindstandige amines kunnen hier voorbeelden van zijn. Door een eventuele aanpassing van het ligand van de katalysator kunnen deze problemen echter soms overwonnen worden. (bvb. Me₆-TREN bij de polymerisatie van vinylpyridine^{77,78})

2.2.2.B) De Initiator

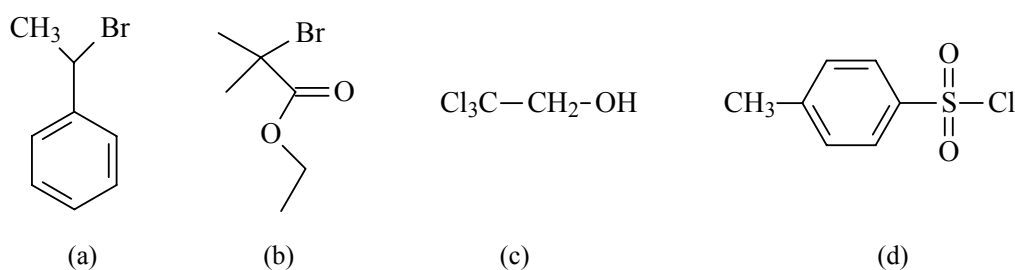
De hoofdtak van een initiator in ATRP is de generatie van een radicaal om de gecontroleerde radicalaire polymerisatie op te starten. De initiator vormt een initiërend radicaal via een homolytische splitsing van de koolstof-halogenide-binding. Het gevormde radicaal addeert vervolgens op het monomeer en creëert een propagerend species, waarna het halogenide weer afgestaan wordt aan het radicaal tot vorming van het slapende species. Om deze taak naar behoren te vervullen moet de initiator aan twee voorwaarden voldoen. Ten eerste moet de initiatie kwantitatief zijn: bij dissociatie van de koolstof-halogenide-binding moet elke gevormd radicaal een slapende keten kunnen vormen, zoniet zullen polymeren met een hoge polydispersiteit bekomen worden. Ten tweede moet de initiatie snel zijn in vergelijking met de propagatiestap, zodat alle ketens op hetzelfde moment geïnitieerd worden. Zoniet wordt ook hierdoor de polydispersiteit verhoogd.

De meest gebruikte initiatoren zijn organische halogenen met een potentieel actieve koolstof-halogeën-binding, die o.w.v. elektronische en sterische effecten gemakkelijk een radicaalspecies kunnen vormen. De voorkeur gaat hierbij uit naar R-X componenten die een sterke chemische gelijkenis vertonen met het monomeer en het groeiende polymeer. Hierdoor

hoopt men een vergelijkbare reactiviteit van de initiator en de ‘slapende’ polymeerketen te bereiken. Er wordt bij de keuze van initiator ook op gelet dat de dissociatieënergie van de koolstof-halogenide-binding laag genoeg is om een snelle homolytisch splitsing te verwezenlijken. Vooral broom en chloor komen hiervoor in aanmerking. Fluor is te sterk gebonden en jood, hoewel een goede leavinggroep, kan ionaire zijreacties veroorzaken⁷⁹.

Er zijn nog twee andere types initiatoren: enerzijds initiatoren op basis van arenosulfonylchlorides^{80,81} (fig. 2.14.d), waarbij radicaalvorming gebeurt door homolytische splitsing van de binding tussen chloor en zwavel, en anderzijds initiatoren met een trichloro- of tribromogroep⁸² (fig. 2.14.c).

Figuur 2.14 geeft enkele voorbeelden van dit type initiatoren.



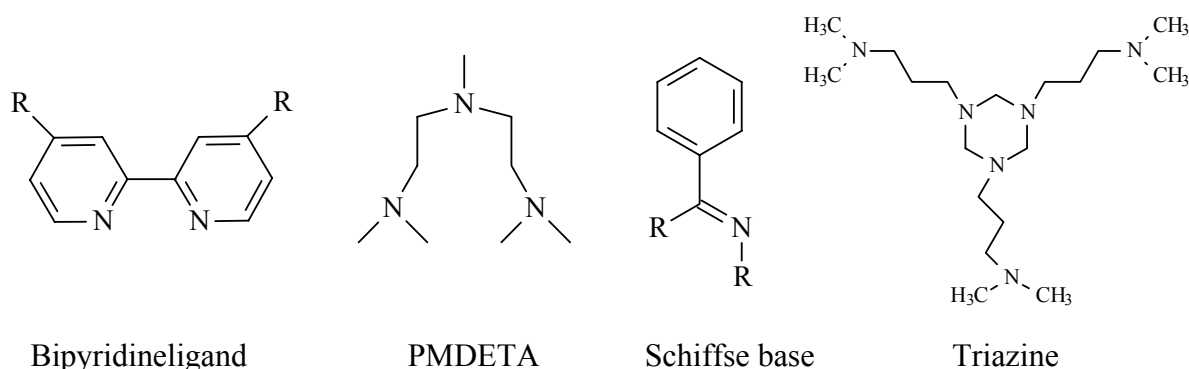
Figuur 2.14 : Initiatoren voor ATRP : (a) 1-bromo-ethylbenzeen, (b) ethyl-2-bromo-methylpropionaat, (c) trichloro-ethanol, (d) p-tolueensulfonylchloride

2.2.2.C) De katalysator

Als katalysator voor ATRP wordt gebruik gemaakt van een transitiemetaalcomplex, bestaande uit twee componenten, nl. een transitiemetaalzout en een complexerend ligand. In het ATRP-mechanisme induceert het metaalcomplex de reversibele activatie van de ‘slapende’ koolstof-halogeenvbinding van de initiator of van het uiteinde van de levende polymeerketen. Het metaalcenter valt hierbij aan op het halogeenaatoom, waarbij het metaal geoxideerd wordt door een één-elektron transfer. Dit wordt gevolgd door een abstractie van het halogeen en het ontstaan van een radicaal actief species, waaraan vervolgens een monomeer kan adderen. Na de reactie tussen het radicaal en het monomeer, doneert het geoxideerde metaal het halogeen terug aan de keten. Hierbij wordt het actieve species weer gedesactiveerd en wordt het metaal weer gereduceerd. Het metaal wisselt met andere woorden tussen 2 verschillende oxidatietoestanden. Aangezien een lage concentratie aan radicalen en een snelle reversibele reactie met het halogeenaatoom onontbeerlijk zijn voor de controle van

de polymerisatie, is het belangrijk dat de lage oxidatietrap van het metaalcenter meer stabiel is dan de hogere.

Tot op heden worden katalysatoren op basis van Cu^{75,83,84}, Ru^{85,86}, Fe^{87,88} en Ni^{89,90} het meest gebruikt in ATRP, met een grote voorkeur voor Cu. Andere minder gebruikte metalen zijn Mo⁹¹, Cr⁹², Re⁹³, Rh⁹⁴ en Pd⁹⁵. De reactiviteit van het katalytisch complex wordt niet alleen door het transitietaalcomplex, maar ook voor een groot deel door de omringende liganden en substituenten bepaald. Het ligand heeft hierbij twee belangrijke functies: enerzijds beïnvloedt het ligand de redoxpotentiaal van het gehele complex zodat het complex de juiste reactiviteit verkrijgt. De redoxpotentiaal moet immers laag genoeg zijn opdat het M⁺ gestabiliseerd zou worden, waardoor de halogeenabstractie bemoeilijkt wordt en het evenwicht naar de kant van het slapend species ligt. Daarentegen mag de redoxpotentiaal ook niet te laag zijn, aangezien halogeenabstractie dan onmogelijk zou worden. Als bijkomende functie zorgt het ligand voor een verbeterde oplosbaarheid van het metaalcomplex in de organische media. De voornaamste liganden die tot op heden werden gerapporteerd zijn N-donoren, waaronder bipyridine en verschillende multi-amines, of P-donoren, hoofdzakelijk trifenylfosfine.



Figuur 2.15: enkele voorbeelden van N-donoren die als ligand kunnen gebruikt worden.

De N-liganden blijven vaak beperkt tot Cu-katalysatoren, PPh₃ daarentegen wordt als ligand gebruikt bij o.a. Fe, Ni, Ru en Rh. De keuze van het juiste ligand hangt nauw samen met het gebruikte monomeer.

Samengevat moet een goede ATRP-katalysator voldoen aan volgende vereisten:

- De katalysator moet een hoge selectiviteit hebben voor atoomtransfer. Het is hierbij ook belangrijk dat het transitietaal Mt nog een vrije coördinatieplaats bezit om het halogeen te binden en dat, om nevenreacties te vermijden, het complex een grote affiniteit vertoont

voor X en niet voor andere groepen zoals waterstoffen en alkylradicalen. Na atoomtransfer van X op de katalysator, moet $X-Mt^{n+1}$ een grote labiliteit vertonen.

- Er moet een geschikt evenwicht zijn tussen het complex in de gereduceerde toestand en in de geoxideerde toestand. Dit wordt bepaald door de redoxpotentiaal. Om de controle over de polymerisatie te behouden is het immers belangrijk dat het evenwicht tussen het actieve en het slapende species naar de kant van het slapende species ligt.

Het evenwicht tussen deze twee oxidatietoestanden moet bovendien snel en dynamisch zijn.

2.2.2.D) Andere factoren

De belangrijkste resterende factoren die het polymerisatieproces beïnvloeden zijn het solvent, de temperatuur, de reactietijd en de eventuele additieven.

ATRP polymerisaties kunnen uitgevoerd worden in *bulk* of in *oplossing*. Vaak wordt gekozen om de polymerisatie in oplossing uit te voeren omdat het solvent een gunstige invloed kan hebben op de reactiekinetiek en omdat het voor een betere controle van de warmtetransfer en de viscositeit kan zorgen. In dit werk is een solvent nog meer van belang, aangezien de supports moeten zwellen om de geïmmobiliseerde systemen toegankelijk te maken. Als solvent worden bij ATRP vaak niet polaire solventen aangewend zoals xyleen, toluen of benzeen. Ook polaire solventen (H_2O , MeOH, isopropanol,...) worden soms gebruikt, meestal voor het beter oplossen van monomeer, polymeer en/of katalysator. Het oplosbaar maken van koperzouten bvb. schept soms problemen waarbij het gebruik van aprotische polaire solventen zoals DMF, aceton, difenylether en ethyleencarbonaat kunnen helpen. Ook protische polaire solventen zoals H_2O en alcohol kunnen o.w.v. het radicalair karakter van de reactie gebruikt worden als solvent. Dat het gebruik van polaire solventen een invloed kan hebben op de reactiekinetiek werd al gedemonstreerd voor water, waar de reactiesnelheid drastisch verhoogd werd door vorming van licht gewijzigde katalysatorcomplexen⁹⁶. Een andere belangrijke factor bij de keuze van een solvent is dat er geen interacties mogen optreden met de katalysator. Pyridine bvb. is in staat om te complexeren met het gebruikte koper, waardoor de katalysator wordt vergiftigd en de reactie stilvalt⁹⁷. Solventen die kunnen deelnemen aan ongewenste zijreacties moeten uiteraard gemeden worden. Styreen bvb. kan HBr elimineren in polaire solventen bij verhoogde temperaturen, wat tot dode ketens leidt.

Uitgaand van de radicaal propagatiesnelheidsconstante en de atoomtransferconstante, neemt de polymerisatiesnelheid toe met een toenemende *temperatuur*. De optimale temperatuur is echter afhankelijk van heel wat factoren, zoals het monomeer, de katalysator en het gewenste

moleculair gewicht. Wat de katalysator betreft kan een hogere temperatuur leiden tot een verhoogde oplosbaarheid van het metaalcomplex in het reactiemedium, maar een hoge temperatuur kan ook leiden tot decompositie van het complex. Omwille van de hogere activatie energie voor de radicalaire propagatie versus terminatie, wordt bij een temperatuur hoger dan de standaard reactietemperatuur, een hogere k_p/k_t ratio en dus een betere controle bekomen. Bij hogere temperatuur wordt dit effect echter weer tenietgedaan door het grotere aandeel aan ketentransfer- en andere nevenreacties.

Over het algemeen betekent verlenging van de *reactietijd* een hogere conversie. Bij een hoge reactietijd echter treedt, wegens afname van de monomeerconcentratie, een daling van de polymerisatiesnelheid op, terwijl de snelheid van de nevenreacties constant blijft en uiteindelijk groter kan worden dan de polymerisatiesnelheid. Dit leidt tot een verlies van controle en kan resulteren in een verlies aan functionele eindgroepen.

In sommige gevallen is de toevoeging van *additieven* noodzakelijk om de polymerisatie te versnellen of om een betere controle te verkrijgen. Deze additieven kunnen helpen bij het reduceren van het transitiemetaal in zijn hogere oxidatietoestand of kunnen efficiëntere katalysatoren genereren door coördinatie op het metaalcentrum. De polymerisatie van MMA door $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ bijvoorbeeld, verloopt veel sneller in aanwezigheid van een Lewiszuur ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$)^{98,99}. Een ander voorbeeld is het toevoegen van nulwaardige elementen zoals $\text{Cu}(0)$ en $\text{Fe}(0)$ die soms toegevoegd worden om te helpen bij het reduceren van CuBr_2 en FeBr_3 tot het actievere CuBr en FeBr_2 om zo een sneller evenwicht in te stellen.

De principes van levende polymerisatie en atoom transfer radicalaire polymerisatie werden hier beknopt besproken. Voor meer informatie wordt verwezen naar recente doctoraatsthesisen^{100,43}, reviews^{101,102} en boeken⁴⁸.

2.2.3 Verwijderen van de katalysator

Eén van de grootste problemen met ATRP is de vrij hoge concentratie katalysator en het feit dat deze katalysator mee precipiteert met het reactieproduct, waardoor dit product gecontamineerd wordt door zware metalen zoals Cu, Ni, Ru, Fe, Rh of Te. Deze contaminatie veroorzaakt een kleur en vaak grote toxiciteit bij de reactieproducten wat uiteraard, zeker op industriële schaal, uit den boze is. Eén van de grootste uitdagingen op het gebied van ATRP is

dan ook het efficiënt en economisch verwijderen en/of eventueel hergebruik van de katalysator. Verschillende opties werden hiervoor al uitgetoetst en beschreven:

2.2.3.A. Post-zuiveringsmethodes

Eén van de meest gebruikte methodes om de hoeveelheid katalysator in het eindproduct sterk te verminderen is selectieve adsorptie door een alumina of silica kolom^{103,104,105,106,107}. Hierbij wordt het reactiemengsel, dat o.a. het eindpolymeer en de katalysator bevat, over een kolom, gevuld met een adsorbens, gegoten waardoor een groot deel van de katalysator uit het reactiemengsel geadsorbeerd wordt. De keuze van de adsorbentia, zoals Al_2O_3 (basisch of zuur), silica, actieve kool of celiet, en de efficiëntie van het verwijderen van het transitiet metaalcomplex is afhankelijk van omstandigheden zoals het transitiet metaalcomplex en de polariteit van het polymeer of van het gebruikte solvent. Polaire solventen of polymeren bvb. leiden vaak tot een minder efficiënte scheiding. Kopercomplexen hebben over het algemeen een grote affiniteit voor silicagel of alumina. Dit is mogelijk te wijten aan eventuele waterstofbrugbindingen met Si-OH of Al-OH.

In vele gevallen kan deze methode helpen om de hoeveelheid metaal in het eindproduct sterk te verminderen, maar in de praktijk blijkt het echter niet steeds eenvoudig om enerzijds het juiste adsorbens te vinden en anderzijds om een vrij viskeus polymere mengsel over een kolom te laten lopen. Vooral bij reacties op grote schaal en zeker op industrieel niveau is deze methode dan ook geen oplossing.

Een andere veelgebruikte methode is het eenvoudigweg herhaaldelijk precipiteren van de polymeeroplossing in solventen die de metaalcomplexen kunnen oplossen. Cu-complexen bijvoorbeeld zijn goed oplosbaar in zeer polaire solventen zoals methanol en water. Door toevoegen van deze solventen aan het polymere mengsel, zal in vele gevallen het polymeer precipiteren en het metaal in oplossing blijven. Door dit proces verschillende keren te herhalen, kan de concentratie aan metaal sterk verlaagd worden¹⁰⁸.

Extractie van het polymere mengsel met een waterige oplossing van een metaalcomplexerend bestanddeel, kan ook helpen. CuBr/HMTETA bijvoorbeeld kan verwijderd worden door de polymeeroplossing te wassen met een waterige oplossing van ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA)¹⁰⁹. Groot nadeel van deze methodes is, naast het feit dat het zelden zeer efficiënt is, het tijdrovende en solventroevende aspect. Ook hier geldt dat deze methodes op grote schaal nauwelijks bruikbaar zijn.

Matyjaszewski et al. gebruikte voor de verwijdering van de katalysator een ionenuitwisselings-netwerk¹¹⁰. Van sommige materialen zoals polyelectrolyten en kleimaterialen zijn de ionenuitwisselingeigenschappen al goed gekend.¹¹¹ Wanneer deze materialen in contact gebracht worden met een ionaire oplossing, wordt er een evenwicht ingesteld waarbij de ionen van het netwerk vervangen worden door de ionen uit de oplossing. Dit evenwicht werd uitvoerig bestudeerd in het kader van o.a. het verwijderen van zware metalen uit water.¹¹² Voorbeelden van enkele veelgebruikte ionenuitwisselingsnetwerken zijn o.a.: Dowex MSC-1 (vernet PS-DVB met $-\text{SO}_3\text{H}$ groepen)¹¹⁰ en Chelex 20 (vernet PS-DVB met $-\text{CH}_2\text{-NH}^+[\text{CH}_2\text{-COO-}\text{Na}^+]_2$)¹⁰⁷.

Om een efficiënte verwijdering van de metaalcomplexen te verkrijgen, is een overmaat ionenuitwisselaar nodig (aantal vrije H^+ of Na^+ moet hoger zijn dan 5 eq.) en is er op zijn minst een aantal uren nodig.¹⁰⁷ De efficiëntie van het verwijderen van het metaal hangt eveneens grotendeels af van de polariteit van het solvent, de temperatuur, het type uitwisselingsnetwerk en het ionair karakter en de grootte van het katalytisch complex. Hoge temperatuur en hogere polariteit van het solvent bvb. vergroten de efficiëntie.

Naast het feit dat deze methode, net zoals de vorige twee methodes, niet efficiënt is op grote schaal, geldt voor deze techniek ook de hoge kostprijs als belangrijk nadeel.

Een bijkomend groot nadeel van deze drie methodes is het feit dat een, vanuit ecologisch en economisch standpunt zeer interessant, mogelijk hergebruik van de katalysator uitgesloten is.

2.2.3.B. Vloeistof-vloeistof tweefasen-systemen

Onmengbare vloeistof-vloeistof tweefasen katalyse (Liquid-liquid biphasic catalysis LLBC) wordt al enige tijd gebruikt in de organische synthese om een directe scheiding van de homogene katalysator te verkrijgen.¹¹³ De groep van Haddleton was de eerste die deze techniek extrapoleerde naar ATRP.¹¹⁴ Het metaalcomplex werd hiervoor gemodificeerd zodat het zich bij voorkeur in een andere fase dan het polymeer bevond. Het is de bedoeling dat door de temperatuur te doen stijgen, de twee fasen mengbaar worden en de ATRP-reactie kan doorgaan. Na de reactie wordt het geheel afgekoeld, waardoor er weer fasescheiding optreedt en de katalysator van het reactieproduct kan gescheiden worden. Haddleton introduceerde hiervoor een ligand, diëthyleentriamine, met 5 perfluoralkyl-ketens. Het complex van dit ligand en CuBr is oplosbaar in perfluoromethyl cyclohexaan en onoplosbaar in toluen, het solvent waarin de polymerisatie van MMA kan doorgaan. Deze polymerisatie blijkt in dit systeem vrij goed te werken, maar de polydispersiteiten van het bekomen polymeer bleken

toch aan de hoge kant. Vermoedelijk is dit te wijten aan het feit dat, zelfs bij hogere temperaturen de twee fasen niet volledig mengbaar zijn en dus een klein gedeelte van het complex de polymerisatie katalyseert. Bij kamertemperatuur scheidt het mengsel weer perfect in twee fasen en kon het kleurloze PMMA geïsoleerd worden. Een bijkomend voordeel is dat de katalysator die zich in de tweede fase bevindt een tweede polymerisatie kan katalyseren, weliswaar met een verminderde activiteit.

Ook verschillende andere groepen zoals die van Carmichael et al. (Cu)¹¹⁵, Matyjaszewski et al. (Fe¹¹⁶, Cu¹¹⁷), Sarbu et al. (Cu in water/tolueen)¹¹⁸ en Dubois et al. (Cu)¹⁰⁷ experimenteerden met deze methode.

De vloeistof-vloeistof tweefasen polymerisatie blijkt een zeer aantrekkelijke benadering te zijn voor het scheiden en eventueel recupereren van de katalysator. Bovendien is het toepasbaar op grotere schaal. Daartegenover staat dat, o.w.v. het feit dat de katalysator in de ene fase slechts een beperkt contact heeft met de groeiende polymeerketens in de andere fase, de polymerisatie minder gecontroleerd verloopt dan in homogene omstandigheden. Een sterke verbetering van deze techniek zou bijvoorbeeld de ontwikkeling van solventen inhouden die mengbaar zijn onder de reactiecondities, maar onmengbaar bij de afwerking. Een ander nadeel is weerom de hoge kostprijs, zeker als er fluorbevattende solventen gebruikt worden.

2.2.3.C Vaste fase ATRP

Immobilisatie van de katalysator op een vaste drager lijkt een gedroomde oplossing voor het contaminatieprobleem. De immobilisatie maakt immers het verwijderen van de katalysator uit het reactieproduct, de recuperatie van de katalysator en een eventueel hergebruik van het organometalcomplex mogelijk.

Algemeen moet bij Vaste Fase ATRP (VFATRP) het onderscheid gemaakt worden tussen: immobilisatie van de katalysator door fysische adsorptie, immobilisatie door covalente binding en, zeer recent, reversibel geïmmobiliseerde katalysatoren.

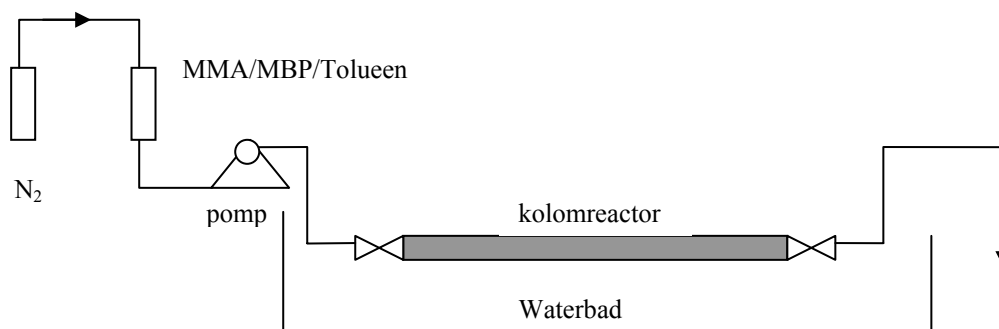
Fysische adsorptiemethode

De fysische adsorptiemethode is het makkelijkst en het meest eenvoudig. In tegenstelling tot bij het covalent binden, vergt deze methode immers over het algemeen weinig modificatie. RuCl₂(PPh₃)₃ bvb. werd fysisch geadsorbeerd door een silicadrager die werd gefunctionaliseerd met 3-aminopropylgroepen en gebruikt voor de polymerisatie van MMA.¹¹⁹ Het RuCl₂(PPh₃)₃ had in dit geval geen nood aan het gebruikelijke aluminium

alkoxide als activator. Blijkbaar zorgen de primaire aminegroepen voor de vorming van het actieve katalytische species.

Shen et al. bvb. rapporteerden dat de fysische adsorptie van CuBr/hexamethyltriëthyleentriamine (HMTETA) aan een hydrofiel silica-oppervlak zeer efficiënt kan verlopen, vermoedelijk door waterstofbindingen tussen de silanolgroepen van het silica en het Cu-complex.^{120,121} Het geadsorbeerde katalytische systeem werd gebruikt voor de ATRP van MMA, waarbij polymeren gevormd werden met een zeer nauwe PD (lager dan 1.3) en goede overeenkomst tussen de experimentele en de theoretisch berekende moleculaire gewichten.

Dit katalytisch systeem werd ook gebruikt in een kolomreactor voor continue ATRP (continue Vaste Fase ATRP of C-VFATRP), waarbij de katalysator in situ gescheiden en hergebruikt wordt.^{122,123} Figuur 2.16 geeft dit C-VFATRP schematisch weer:



Figuur 2.16: C-VFATRP, door Zhu et al.¹²²

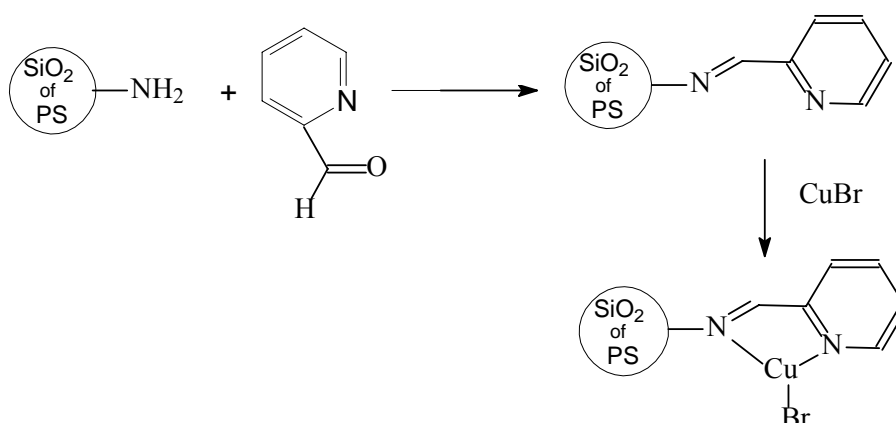
Homopolymerisatie van MMA werd uitgevoerd door het monomeer, initiator en solvent te laten lopen over een kolom gevuld met de op silica geïmmobiliseerde katalysator, die in een waterbad op temperatuur gebracht wordt. Het moleculair gewicht van de bekomen polymeren is in dit systeem afhankelijk van o.a. de flow rate en de silica/CuBr ratio. Door twee zulke reactoren in serie te koppelen is het zelfs mogelijk om op een gecontroleerde manier blokcopolymeren te synthetiseren. Dit C-VFATRP-systeem is veelbelovend voor de massaproductie van polymeren met gecontroleerde moleculaire gewichten en vrij nauwe polydispersiteiten. Het moet echter nog geoptimaliseerd worden. De brede PD's, vermoedelijk te wijten aan door polymeer verstopte poriën in de silica, en de gelimiteerde stabiliteit (afhankelijk van de reactorgrootte ongeveer 100 uur), te wijten aan het uitloggen van de katalysator, zijn twee problemen waarvoor een oplossing moet gezocht worden. Het uitloggen van de katalysator zorgt uiteraard ook voor een, weliswaar minder dan bij homogene ATRP, kleuring van de reactieproducten.

Algemeen kan gesteld worden dat fysisch geadsorbeerde katalysatoren een vrij goede controle over de polymerisatie met zich meebrengen. Jammer genoeg treedt er vaak uitloging van de katalysator op en blijken veel van de systemen enkel inzetbaar voor de ATRP van weinig-polaire monomeren en niet-polaire solventen. Bij meer polaire solventen en monomeren verkiest het katalytisch complex immers de oplossing boven de drager en is de uitloging van het complex nog groter.

Immobilisatie door covalente binding

Immobilisatie van katalysatoren op een vaste drager door covalente binding lijkt een betere oplossing voor het uitlogingsprobleem.

Het eerste voorbeeld van geïmmobiliseerde katalyse voor ATRP door covalente binding, werd beschreven door *Haddleton et. al.* in 1999. Zij ontwikkelden een katalytisch systeem bestaande uit alkylpyridylmethanimines (een zogenaamd Schiffse base ligand) en CuBr, geïmmobiliseerd op silica- of PSt-dragers.¹²⁴



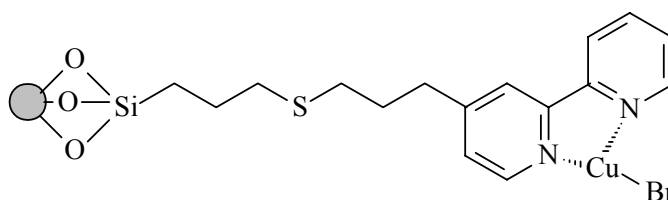
Figuur 2.17 : Vaste Fase ATRP door Haddleton et al.: Geïmmobiliseerd alkylpyridylmethanimine in combinatie met CuBr.

De keuze voor deze katalysator werd gemaakt op basis van het feit dat Schiffse base liganden eenvoudig te synthetiseren zijn en ze, door variatie van de substituenten, een verfijning van katalytische eigenschappen zoals redoxpotentiaal en oplosbaarheid van het complex toelaten. Silica en PSt werden gekozen als drager omdat dit de meest gebruikte commerciële dragers zijn. Het geïmmobiliseerde systeem werd gebruikt voor de ATRP van MMA met een polydispersiteit van PMMA tussen 1.5 en 1.6 tot gevolg. In vergelijking met de homogene ATRP liggen deze PD vrij hoog. Bovendien bleken ook de moleculaire gewichten

systematisch hoger dan de theoretisch berekende. Haddleton en co wezen dit lichte gebrek aan controle toe aan een inefficiënt initiatieproces.

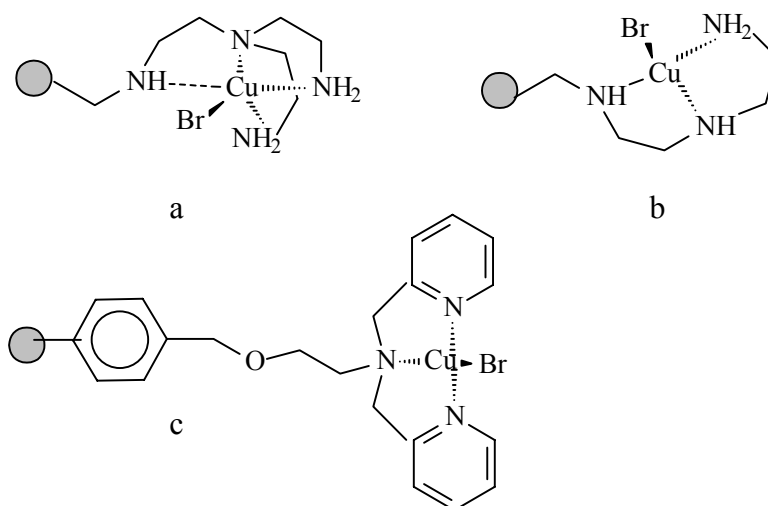
Recent werd hetzelfde systeem ook gerapporteerd door *Jones et al.*. Deze onderzochten het effect van de manier waarop het geïmmobiliseerde complex gesynthetiseerd werd (gaande van éénstapsreactie tot een driestapsreactie) en het effect van de porositeit van de silicadrager op de katalytische performantie in ATRP. De resultaten die werden behaald evenaarden soms de resultaten die door Haddleton werden behaald, maar waren zelden een bewijs van een grotere controle.^{125,126} Er werd vastgesteld dat de porositeit wel degelijk een invloed heeft op de performantie van de katalytische systemen, aangezien de toegankelijkheid van de katalytische complexen o.a. bepaald wordt door de grootte van de poriën. Afhankelijk van de porositeit van de drager werd PMMA bekomen met een PD gaande van 1.5 tot 2.

Ook CuBr/bipyridine werd geïmmobiliseerd op silicadragers en werd getest in ATRP van MMA, met polydispersiteiten tussen 1.3 en 1.6 tot gevolg (figuur 2.18).¹²⁷



Figuur 2.18 : Covalent gebonden CuBr/bipyridine-complexen op silica, gerapporteerd door Jones en Nguyen.

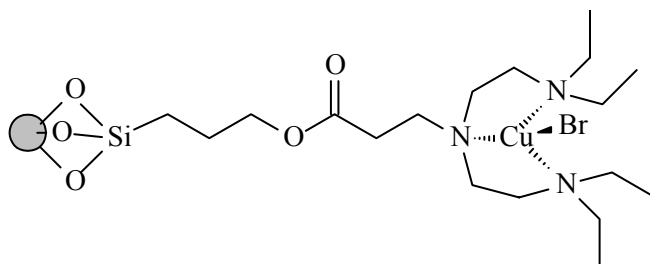
*Kickelbick et al.*¹²⁸ entten tris(2-amino-ethyl)-amine (fig. 2.19.a) en diëthyleentriamine (fig. 2.19.b) op silica- en PS-dragers.



Figuur 2.19 : Cu-complexen die covalent geïmmobiliseerd worden via liganden op silica en PST door Kickelbick et al.

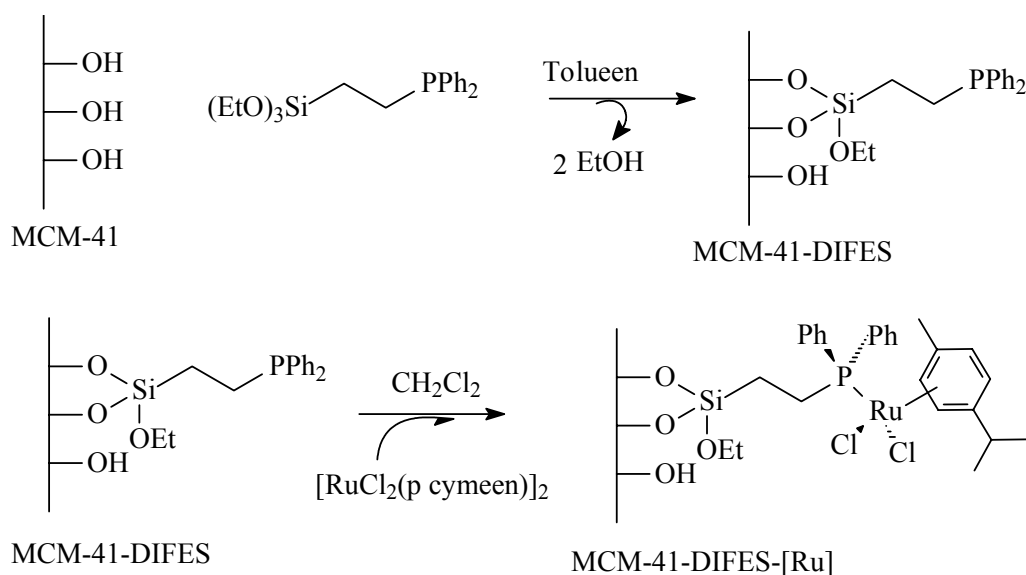
CuBr vormt met deze liganden een complex en werd aldus gebonden aan de dragers. Ook deze systemen werden getest in de VFATRP van MMA en St. De moleculaire gewichten en PD's (tussen 1.5 en 10) van de bekomen polymeren bleken in alle gevallen minder gecontroleerd dan bij de homogene systemen, zelfs na toevoegen van een extra hoeveelheid deactivator CuBr₂ (wat bovendien weer verkleuring van de polymeren veroorzaakt). CuBr/CuBr₂ bispicolylamine (fig. 2.19.c) dat werd geënt op Merrifield Resins veroorzaakte enige verbetering, maar de PD bleef toch nog steeds hoger dan 1.5.

Ook *Shen* et al. gebruikten een op silica covalent gebonden ligand, nl. tetraëthyldiëthyleentriamine (TEDETA), als immobilisatiemiddel voor CuBr.^{129,130} Dit geïmmobiliseerde systeem werd weer getest voor de VFATRP van MMA. Er werd vastgesteld dat, omwille van de gelimiteerde mobiliteit in het systeem, een lichte overmaat CuBr ten opzichte van de initiator nodig was om een goede controle te verkrijgen. De PD's van de bekomen PMMA's varieerden tussen 1.4 en 1.6. Het katalytische systeem kon echter makkelijk gerecupereerd en zelfs hergebruikt worden.



Figuur 2.20 : Covalent gebonden CuBr-complexen op silica via rechtstreeks gebonden TEDETA.

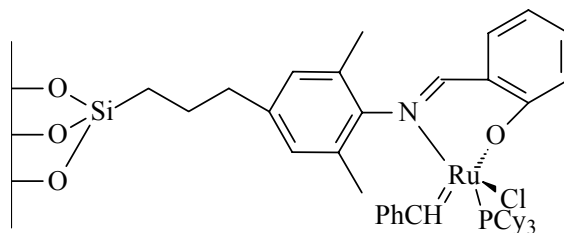
Bijna alle gerapporteerde geïmmobiliseerde systemen zijn gebaseerd op stikstofliganden in combinatie met kopercomplexen. In 2001 rapporteerde *Verpoort et al.* de immobilisatie van een Ru-katalysator op silica of MCM-41, een mesoporeus materiaal. De immobilisatie van $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PR}_3$ gebeurde in twee stappen. In een eerste stap wordt difenylfosfino-ethyltrimethoxysilaan (DIFES) of dicyclohexylfosfino-ethyltrimethoxysilaan (DICES) vastgehecht aan de silicadrager door condensatie van de vrije silanolgroepen op het silicaoppervlak en de ethoxygroep van het DIFES. De immobilisatie van de Ru-katalysator gebeurde vervolgens door reactie van $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})]_2$ met het PPh_3 van DIFES of het PCy_3 van het DICES. Ondanks het feit dat deze geïmmobiliseerde katalytische systemen een hoge katalytische activiteit vertonen in ATRP, tonen de hoge PD's (tussen 1.7 en 4.2) aan dat er een beperkte controle is over de polymerisaties.¹³¹



Figuur 2.21 : Synthese van het op MCM-41 geïmmobiliseerde $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_2$, gerapporteerd door Verpoort et al.

Door gebruik te maken van een ander geïmmobiliseerd complex op basis van Ru en een multifunctionele Schiffse base als ligand, kon toch een beter gecontroleerde ATRP van

styreen worden uitgevoerd. Het bekomen PS vertoonde relatief nauwe PD's (1.6) en vrij goede initiatie-efficiëntie ($f \sim 0.8$).¹³²



Figuur 2.22 : Geïmmobiliseerd katalytisch Ru-complex, gerapporteerd door Verpoort *et al.*

Algemeen werd waargenomen dat uitloging bij de covalent geïmmobiliseerde katalysatoren minder voorkomt dan bij de fysisch geadsorbeerde katalysatoren, dat het afscheiden en recupereren van het complex efficiënter verloopt en dat er dus een lagere concentratie aan transitietaalcomplex teruggevonden wordt in de eindproducten. Daarentegen blijkt dat door het covalent binden van de katalysator aan de drager de controle over de polymerisatie vermindert in vergelijking met de fysisch geadsorbeerde katalysatoren en zeker in vergelijking met de homogene katalyse. Dit gebrek aan controle wordt grotendeels veroorzaakt door diffusieproblemen. Aangezien ATRP gebaseerd is op een snel en reversibel activatie/deactivatie proces, is het voor de controle van cruciaal belang dat de gegenereerde radicalen zo snel mogelijk kunnen gedeactiveerd worden om terminatie- en nevenreacties te vermijden. In een homogeen systeem kunnen de kleine moleculen vrij diffunderen in de oplossing en kan de polymerisatie dus goed gecontroleerd worden. In een geïmmobiliseerd systeem echter is de diffusiesnelheid van de groeiende polymeerketens naar de katalytische complexen de limiterende factor voor desactivatie. (figuur 2.23 (a))

Tabel 2.3 geeft enkele voorbeelden van activatie- en desactivatiesnelheidsconstanten voor homogene en geïmmobiliseerde katalyse.¹³³

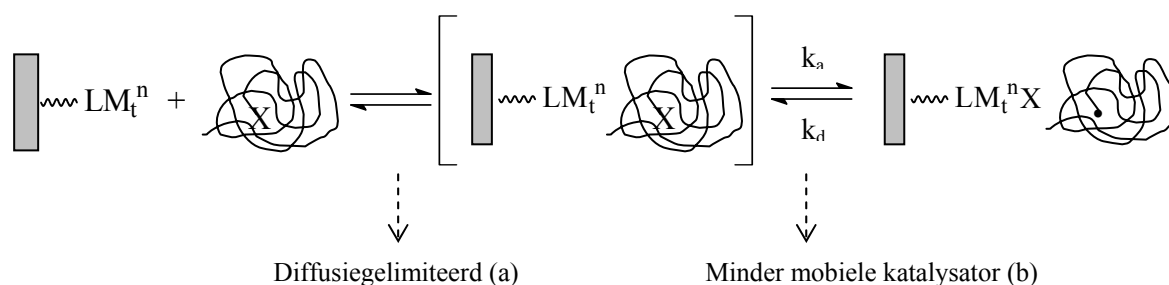
Tabel 2.3: Activatie- en desactivatiesnelheidsconstanten van homogene en geïmmobiliseerde ATRP-katalysatoren.

Katalysator	Activatiesnelheidscte ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)			Desactivatiesnelheidscte ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)		
	Diffusielimiet	k_a	$k_{a, \text{reel}}$	Diffusielimiet	k_d	$k_{d, \text{reel}}$
Homogeen	$\sim 10^9$	$\sim 10^0$	$\sim 10^0$	$\sim 10^9$	$\sim 10^7$	$\sim 10^7$
Geïmmobiliseerd	$\sim 10^5$	$\sim 10^0$	$\sim 10^0$	$\sim 10^5$	$\sim 10^7$	$\sim 10^5$

Data van ref. 83

Uit tabel 2.3 is duidelijk te zien dat de immobilisatie geen effect heeft op de activatiestap, aangezien de diffusielimiet hoger is dan de activatiesnelheidsconstante. De desactivatie daarentegen wordt duidelijk beïnvloed: de lagere diffusiesnelheid in het geval van immobilisatie leidt tot een sterke vermindering van de desactivatiesnelheid (van 10^7 naar $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) met een hogere radicaalconcentratie en dus een minder gecontroleerde polymerisatie tot gevolg.

Een ander effect is dat wanneer de katalysator covalent gebonden is aan een vaste, onoplosbare drager, de mobiliteit van deze complexen uiteraard opmerkelijk verminderd wordt en de complexen dus minder makkelijk het binnenste van een lang polymeerkluwen kunnen bereiken voor desactivatie. (figuur 2.23(b))

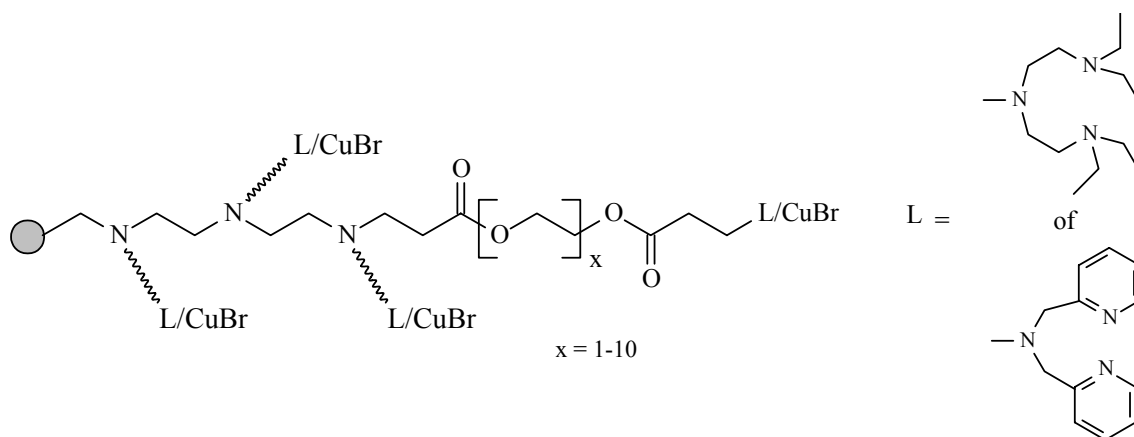


Figuur 2.23: Evenwicht tussen slapend en actief species bij geïmmobiliseerde katalysatoren: moeilijkheden door diffusieproblemen en verminderde mobiliteit van de katalysator.

Verschillende groepen zochten naar mogelijke oplossingen om dit nadeel van het immobilisatieproces te omzeilen.

Kickelbick en Matyjaszewski et al.¹²⁸ trachtten de bemoeilijkte desactivatie, veroorzaakt door de diffusieproblemen, te omzeilen door **extra desactivator aan het systeem toe te voegen**. Door de initiële hoeveelheid desactivator te verhogen kunnen de radicalen in het systeem sneller omgezet worden in slapende species en wordt de controle over de polymerisatie verbeterd. Door toevoegen van desactivator neemt echter ook de hoeveelheid Cu in de eindpolymeren toe, wat niet de bedoeling is.

Shen, Zhu et al. meenden een oplossing te zien in de incorporatie van een **lange spacer tussen de drager en de katalysator**. Door de katalysator via een lange spacer aan het vast oppervlak te binden, zou de mobiliteit van het complex al gevoelig vergroot kunnen worden en zou het katalytisch complex de ketenuiteinden makkelijker kunnen bereiken. CuBr werd geïmmobiliseerd op silicagel door complexatie met de ATRP-liganden TEDETA, DETA of bispicolylamine (DiPA), die op hun beurt via poly(ethyleenglycol) (PEG) spacers zijn vastgehecht aan de drager.¹³⁰

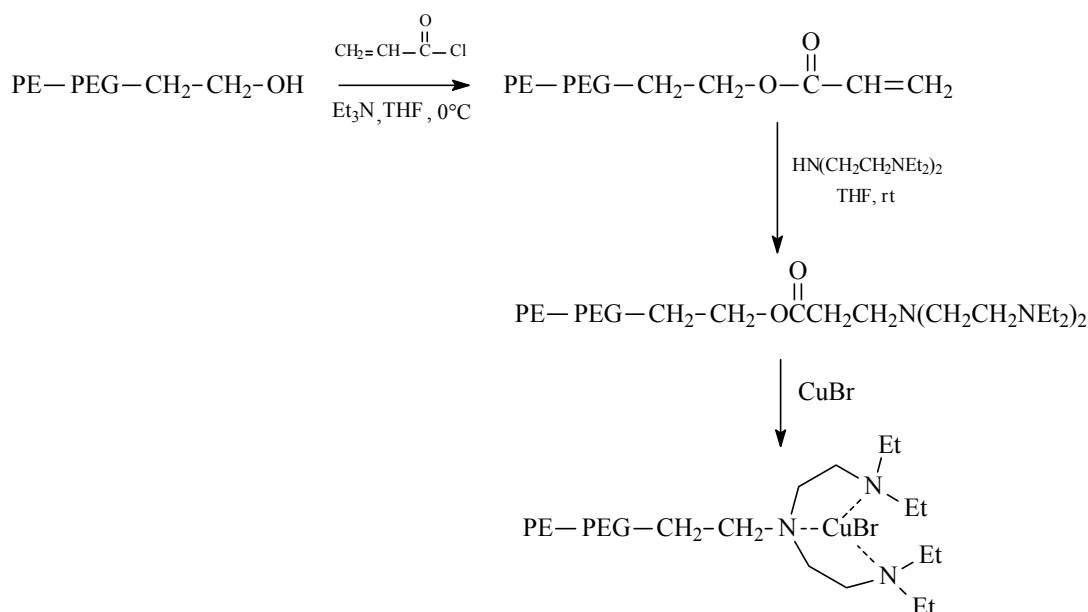


Figuur 2.24: Immobilisatie van Cu-complexen op silica via PEG-spacers.

Hierbij moet worden opgelet dat de lange spacermoleculen een vergroting van de mobiliteit beogen, maar dat te lange spacermoleculen als het ware kunnen oprollen en zo de toegang tot het katalytisch complex kunnen afschermen. Door het invoeren van deze spacermoleculen werd er inderdaad een hogere katalytische activiteit bekomen en werden polymeren gesynthetiseerd met moleculaire gewichten die de theoretische waarden benaderen en met relatief lage PD's. (1.2-1.4 voor 3 EG's, 1.4-1.6 voor 1 of 10 EG's). Ideaal bleken PEG-spacers met 1 tot 10 EG-eenheden, met een sterke voorkeur voor de 3 EG-eenheden.

Een andere manier om de bemoeilijkte desactivatie te omzeilen is het **gebruik van een oplosbare, maar toch recupereerbare drager** voor de complexen. Een eerste voorbeeld daarvan werd gerapporteerd door Liou et al.. Zij hechtten CuBr op PE-keteneindes en gebruikten deze nieuwe geïmmobiliseerde systemen voor o.a. de ATRP van MMA.¹³⁴ Aangezien PE met een laag moleculair gewicht oplosbaar is in toluen bij een hogere temperatuur en precipiteert bij verlaging van de temperatuur, heeft het katalytisch complex tijdens de reactie een verhoogde mobiliteit en kan het complex bij lagere temperatuur toch gerecupereerd worden. Er werd echter vastgesteld dat de katalytische activiteit en de controle over de polymerisatie vrij laag waren, vermoedelijk door het sterische effect van de opgerolde PE-ketens. Om dit probleem te vermijden experimenteerden Zhu et al. met een diblokcopolymeer polyethyleen-b-poly(ethyleen glycol) (PE-PEG) als drager van een TEDETA/CuBr-complex.^{135,136} PEG werd hierbij als het ware gebruikt als spacer tussen de PE-keten en het vast te hechten complex.

Figuur 2.25 geeft de synthese weer van dit oplosbare, maar toch recupereerbare katalytische systeem:

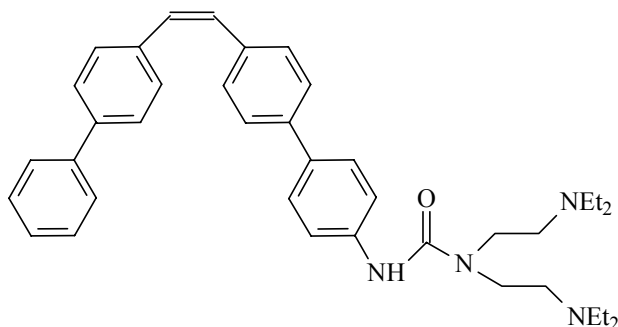


Figuur 2.25 : Het oplosbare en toch recupereerbare geïmmobiliseerde katalytische systeem met een PE- PEG-blokcopolymeer als drager, gerapporteerd door Zhu et al.

De hydroxyleindgroep van het PE-PEG-OH werd gemodificeerd tot acrylaateindgroep. Via een Michaeladditie van deze acrylaateindgroep met TEDETA kon dit ligand vervolgens aan het ketenuiteinde gehecht worden en werd het mogelijk om ook CuBr te immobiliseren door complexatie met TEDETA.

De PE-PEG-blokcopolymeren zijn oplosbaar in toluen boven de 70°C, maar precipiteren bij lagere temperaturen. Het katalytisch systeem werd met succes ingezet voor de ATRP van MMA, St en DMAEMA, resulterend in polymeren met een goed gecontroleerd moleculair gewicht en een opvallend lage PD (1.2). Het katalytisch systeem kon makkelijk gerecupereerd worden en zelfs hergebruikt worden. Shen en Zhu gingen de invloed van de PE-drager en van de PEG-spacer op de katalytische activiteit en de controle over de polymerisatie na. Er werd vastgesteld dat, wanneer de Cu-katalysator rechtstreeks vastgehecht was aan de PE-drager, de katalytische activiteit en de controle over de polymerisatie verminderen naarmate de PE-keten langer wordt. Als PEG echter als spacer optreedt, is de lengte van de PE-keten minder van belang en vertoont de geïmmobiliseerde katalysator een opmerkelijk hogere activiteit en zorgt hij voor een betere controle van de polymerisatie. Vermoedelijk wordt de katalysator, die rechtstreeks is vastgehecht aan de PE-keten, ingesloten in het kluwen van PE-ketens en verliest daardoor zijn toegankelijkheid. Door het invoeren van een PEG-spacer krijgt de katalysator de kans om buiten het kluwen te blijven en dus meer toegankelijk te blijven.

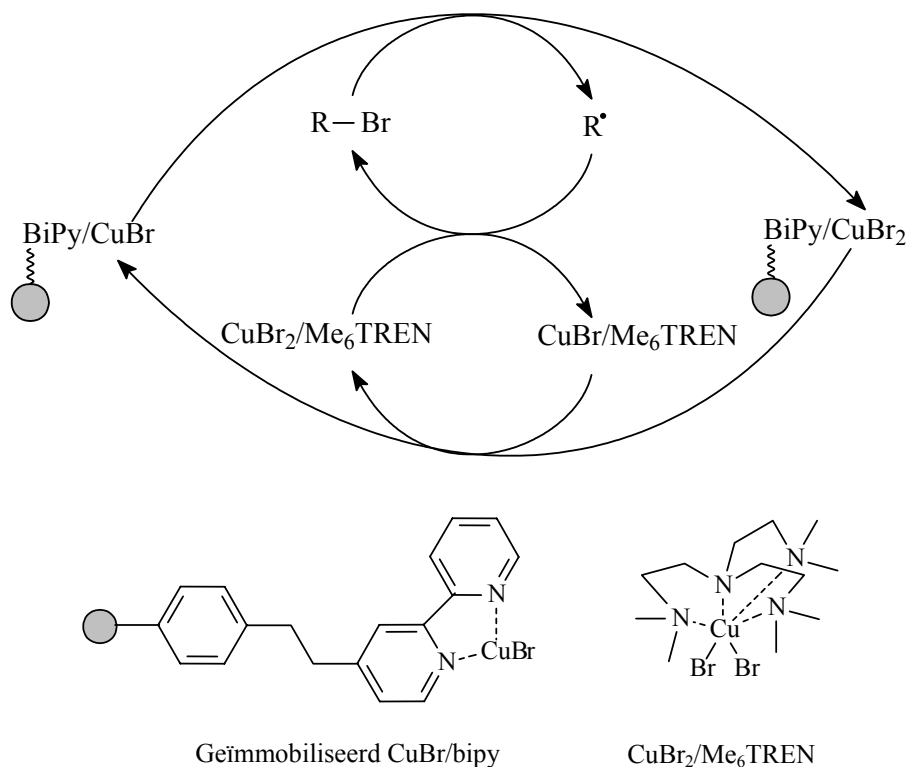
Honigfort et al. experimenteerden met een ander soort oplosbaar-onoplosbare drager: cis-stilbeen werd als oplosbare drager gebruikt.¹³⁷ Door de oplossing na afloop van de reactie bloot te stellen aan UV-stralen, wordt het oplosbare cis-stilbeen omgezet in het onoplosbare trans-stilbeen, waardoor de geïmmobiliseerde katalysator door precipitatie makkelijk kan worden afgescheiden.



Figuur 2.26 : Oplosbare cis-stilbeen-drager, gerapporteerd door Honigfort et al.

Deze geïmmobiliseerde katalysator werd gebruikt in ATRP, met als resultaat polymeren met een lage PD (~ 1.2), vergelijkbaar met de resultaten behaald met homogene katalyse, en waarvan het moleculair gewicht de theoretische waarde sterk benadert. De katalysator werd makkelijk afgescheiden, maar kon niet hergebruikt worden. Het onoplosbare trans-stilbeen kan immers niet terug omgezet worden in het oplosbare cis-stilbeen.

Matyjaszewski et al.^{138,139,106} zagen ook een eventuele oplossing in hun zogenaamde '**geïmmobiliseerde/oplosbare hybride katalysator**', bestaande uit een geïmmobiliseerd CuBr/bipyridine systeem dat werd vastgehecht aan een drager en een kleine hoeveelheid CuBr₂ gecomplexeerd met tris(2-(dimethylamino)ethylamine) (CuBr₂/Me₆TREN) in oplossing. Dit CuBr₂/Me₆TREN treedt op als 'shuttledienst' die het halogeenatoom van de geïmmobiliseerde katalysator naar de actieve groeiende polymeerketens brengt en zo de desactivatie vergemakkelijkt. Figuur 2.27 geeft dit schematisch weer:



Figuur 2.27 : Schematische weergave van het principe van de geïmmobiliseerde/oplosbare hybride katalysator, gerapporteerd door Matyjaszewski.

Aangezien CuBr/Me₆-TREN een grotere reductieve kracht heeft dan CuBr/bipy, zal Cu^I voornamelijk als CuBr/bipy voorkomen op de drager, terwijl Cu^{II} voornamelijk voorkomt in oplossing als CuBr₂/Me₆TREN. De activatie van de polymeerketens, die zoals eerder al vermeld minder beïnvloed wordt door diffusieproblemen, gebeurt dus voornamelijk aan de vaste drager, terwijl de desactivatie van de actieve polymeerketens in oplossing gebeurt, waardoor de diffusieproblemen bij desactivatie grotendeels vermeden worden.

Met dit hybridesysteem werd een opmerkelijk betere controle over de polymerisatie behaald dan met een geïmmobiliseerde katalysator zonder oplosbaar complex toe te voegen. ATRP van MMA met enkel geïmmobiliseerd CuBr/bipy bvb. leidt tot een gebrekkige controle over het moleculair gewicht en PD (~2.2), terwijl toevoegen van 0.3-3% CuBr₂/Me₆TREN zorgt voor een opmerkelijk betere controle (PD~1.19-1.29, afhankelijk van de hoeveelheid CuBr₂/Me₆TREN die werd toegevoegd). Na evaluatie van andere oplosbare katalysatoren (zoals CuBr₂/4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dMBpy) en CuBr₂/PMDETA) kon geconcludeerd worden dat het systeem met CuBr₂/Me₆TREN de beste resultaten gaf. Vermoedelijk is dit te wijten aan het feit dat CuBr₂/Me₆TREN het meest reducerende complex is, waardoor de

halogeenuitwisseling tussen het geïmmobiliseerde complex en het oplosbare complex makkelijker gebeurt.

Het hybridesysteem bleek zeer veelzijdig te zijn. Het is efficiënt voor katalysatoren, vastgehecht op een variatie aan dragers (silica, PS) door een variatie aan liganden (ethyleenamine, N,N-bis(2-pyridylmethyl)ethylamine,...).¹⁰⁶ Matyjaszewski et al. slaagden erin met dit hybridesysteem gecontroleerde polymerisatie van MMA, MA en styreen uit te voeren met als resultaat polymeren met verschillende polymerisatiegraden en verschillende architecturen zoals ster-, graft-, random- en blokcopolymeren.^{139,140} Hoewel deze strategie zeer efficiënt blijkt te zijn, moet er toch op gewezen worden dat er oplosbare Cu-complexen worden toegevoegd, die in de polymeeroplossing en later in het polymeer terecht komen. De hoeveelheden Cu die achterblijven in het polymeer zijn afhankelijk van de hoeveelheid oplosbaar Cu dat werd toegevoegd en variëren tussen 15 en 110 ppm.

Vrij recent rapporteerden Dubois et al.¹⁴¹ dat NiBr₂/PPh₃, dat werd geïmmobiliseerd op een vernet PS-netwerk, nauwelijks controle over de polymerisatie van MMA aanbood. Door toevoegen van vrij PPh₃ echter bleek dit gebrek aan controle opgelost te zijn. De polymerisatie van MMA met [NiBr₂]/[geïmmobiliseerd PPh₃] = 1/6, resulteert in polymeren met een ongecontroleerd moleculair gewicht en een brede PD. Door toevoegen van een hoeveelheid vrij PPh₃ (zodat [NiBr₂]/[geïmmobiliseerd PPh₃]/[vrij PPh₃] = 1/6/6) worden daarentegen polymeren bekomen met goed gecontroleerde moleculaire gewichten en een nauwe PD (<1.3). Het lijkt alsof het vrij PPh₃ de Ni-katalysator als het ware van de drager haalt en de katalyse van de polymerisatie in oplossing gebeurt. De vermoedelijke vorming van deze oplosbare Ni-katalysator moet dan echter wel reversibel gebeuren, aangezien de PMMA-ketens die werden geprecipiteerd weinig gecontamineerd zijn door Ni. Door ICP werd slechts 1% van de oorspronkelijke hoeveelheid Ni waargenomen in het PMMA.

Algemeen kan gesteld worden dat deze twee voorbeelden van hybride systemen aantonen dat deze strategie vrij eenvoudig en voor vele doelstellingen inzetbaar is en een goede controle over de polymerisatie verzekert.

Honigfort en Brittain³³ zochten de oplossing voor het diffusieprobleem bij de drager zelf. Zij bedachten dat het gebruik van de zogenaamde JandaJel[®]-netwerken als drager voor Cu-complexen de toegankelijkheid van de katalytische complexen zou verbeteren t.o.v. de complexen die geïmmobiliseerd zijn op het meer conventionele PS-DVB. Deze verbetering kan toegeschreven worden aan het feit dat de JandaJels, dankzij de meer flexibele PTHF-

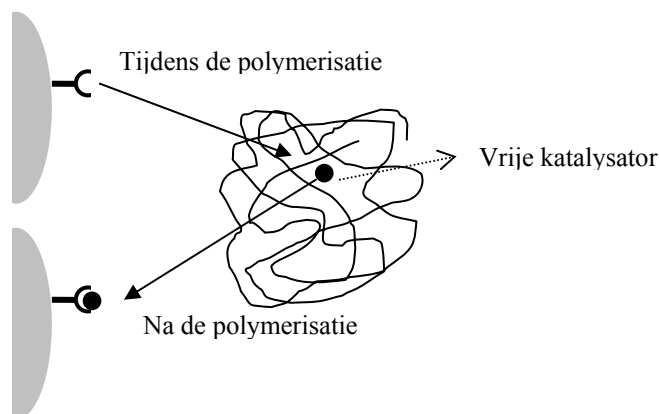
vernetter, meer solventcompatibel zijn en dus een grotere mobiliteit van de katalysatoren toelaten, wat de diffusieproblemen bij desactivatie zou kunnen verminderen. Er werden TEDETA/CuBr-complexen en pyridylmethanimine/CuBr-complexen op JandeJel-netwerken geïmmobiliseerd. De VFATRP van MMA was succesvol met polydispersiteiten tussen 1.3 en 1.7. Het katalytisch systeem kon makkelijk worden afgescheiden en gerecupereerd. Het Cu-gehalte in het ongezuiverd PMMA was 5-7% van de originele hoeveelheid Cu die werd gebruikt. Het katalytisch systeem kon hergebruikt worden voor de ATRP van MMA, met een kleine reductie van de katalytische activiteit.

Ook dit doctoraatswerk is gesteund op een gelijkaardige redenering. Het gebruik van andere, aan de situatie aangepaste, dragers met aangepaste zwelmogelijkheden in organische solventen, kan de mobiliteit van de katalytische complexen vergroten. Hierdoor worden de diffusieproblemen, die gepaard gaan met VFATRP en die een goede controle van de polymerisatie in de weg staan, grotendeels vermeden en kunnen de ATRP-reacties voldoende gecontroleerd verlopen.

Reversibel geïmmobiliseerde katalysatoren

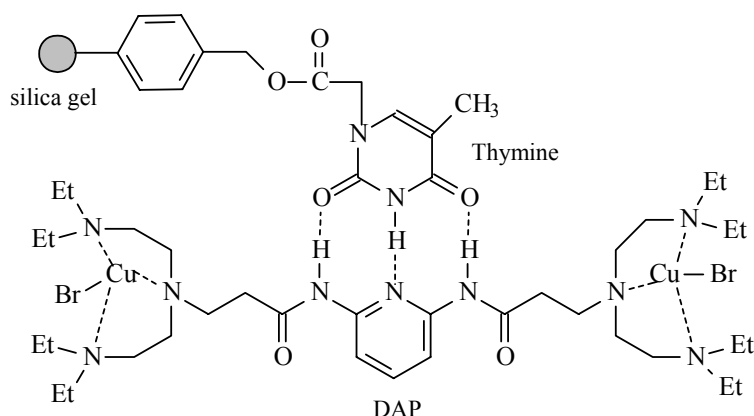
Het covalent vasthechten van een katalytisch complex op een drager blijkt het afscheiden en recupereren van de katalysator opmerkelijk te vergemakkelijken. Deze covalent gebonden systemen hebben echter het nadeel dat ze gepaard gaan met een verlies aan controle over de polymerisaties die ermee uitgevoerd worden. Mogelijke oplossingen voor dit probleem zoals het introduceren van lange spacermoleculen, een oplosbare/onoplosbare drager of een hybridesysteem zorgen wel voor een verbetering van de controle over de polymerisaties, maar de resultaten die met deze geïmmobiliseerde katalysatoren behaald worden zijn nog steeds een benadering en geen evenaring van de resultaten bekomen met homogene katalyse. Vooral de synthese van sommige, meer complexe, polymeerarchitecturen blijft een groot probleem. VFATRP voor de synthese van sterk vertakte polymeerstructuren bvb. geeft niet de gewenste resultaten aangezien de geïmmobiliseerde katalysator moeilijk in de polymeerstructuur geraakt om de groeiende ketens te deactiveren.

Shen et al. bedachten dat ‘**reversibel geïmmobiliseerde katalysatoren**’ o.a. hiervoor misschien een oplossing zijn. Idealiter zou de katalysator optreden als een vrije, kleine molecule tijdens de polymerisatie, waarna het complex terug wordt vastgehecht aan een drager om makkelijke scheiding en recuperatie te verwezenlijken. (figuur 2.28)



Figuur 2.28 : Schematische voorstelling van een ideaal reversibel geïmmobiliseerd katalytisch systeem¹⁴².

Shen et al. ontwikkelden hiervoor een immobilisatie van een Cu-complex door waterstofbinding tussen thymine (T), vastgehecht aan silica of PS, en 2,6-diaminopyridine (DAP). Dit DAP werd gefunctionaliseerd met een TEDETA-ligand, dat op zijn beurt kan complexeren met CuBr.¹⁴³



Figuur 2.29 : Reversibel geïmmobiliseerde Cu-katalysator via waterstofbindingen tussen Diaminopyridine (DAP) en thymine (T), gerapporteerd door Shen et al.

Aangezien waterstofbindingen temperatuurafhankelijk zijn¹⁴⁴ (ze worden gevormd bij lage temperatuur en breken bij hogere temperaturen) zal de katalysator bij hogere temperaturen losgekoppeld worden van de drager en als vrije katalysator deelnemen aan de polymerisatie. Door het reactiemengsel te laten afkoelen tot kamertemperatuur, zal het katalytisch complex terug aan de drager gebonden worden en wordt het afscheiden van het complex en recuperatie mogelijk.^{142,145} Met dit systeem werd levende polymerisatie van MMA mogelijk, met vorming van PMMA met goed gecontroleerd molecuulair gewicht en een nauwe PD (<1.3)

als resultaat. Deze resultaten tonen aan dat de controle over de polymerisatie die met dit systeem behaald wordt, veel beter is dan de controle die normaliter bij VFATRP behaald wordt en zelfs gelijkaardig is aan de controle die met homogene systemen behaald wordt. Het gerecupereerde katalytische systeem kon tevens hergebruikt worden, weliswaar met een verminderde activiteit (54-64%). Er werd overigens ook vastgesteld dat de verhouding thymine/DAP de polymerisatie beïnvloedt: bij hogere temperaturen ($T > 60^{\circ}\text{C}$) en lage T/DAP-verhoudingen, kan het katalytisch complex loskomen van de drager en kan de katalyse in oplossing gebeuren. Bij hoge T/DAP-verhoudingen echter, zal slechts een kleine hoeveelheid katalysator loskomen van de drager, wat resulteert in een beperkte controle.

Dit thermisch reversibel geïmmobiliseerd katalytisch systeem is veelbelovend. Het systeem is echter niet zo eenvoudig te gebruiken op industrieel vlak: nl. op grote schaal of in een continu proces onder constante temperatuurcondities.

2.3 Referenties

- ¹ R. Merrifield; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963)
- ² D. Sherrington; in 'Polymer-supported reactions in organic synthesis, Ed. By Sherrington, Wiley & sons, NY (1981)
- ³ J. Frechet; *Tetrahedron*, **37**, 663 (1981)
- ⁴ N. End, K. Uwe; *Topics in Curr. Chem.*, **242**, 241 (2004)
- ⁵ F. Guillier, D. Orain, M. Bradley ; *Chem. Rev.*, **100**, 2091 (2000)
- ⁶ N. Leadbeater, M. Marco; *Chem. Rev.*, **102**, 3217 (2002)
- ⁷ J. Labadie; *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2**, 346 (1998)
- ⁸ A. Czarnik, *Biotechnol. Bioeng. (Comb. Chem.,)*, **61**, 77 (1998)
- ⁹ M. Meldal; *Methods Enzymol.*, **83**, 289 (1997)
- ¹⁰ R. Haag, S. Roller, *Topics in Curr. Chemistry*, **242**, 1 (2004)
- ¹¹ M. Delgado, K. Janda; *Curr. Org. Chem.*, **6**, 1031 (2002)
- ¹² D. Sherrington; *Chem. Commun.*, 2275 (1998)
- ¹³ R. Arshady; *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 717 (1992)
- ¹⁴ W. Rapp in *Combinatorial Peptide and non-peptide Libraries*, Ed. G. Jung, VCH NY, pp425 (1996)
- ¹⁵ B. Lehr, H. Egelhaaf, H. Fritz, W. Rapp, D. Oelkrug; *Macromolecules*, **29**, 7931 (1996)
- ¹⁶ E. Bayer, B. Hemmasi, W. Rapp; *Structure and Function, Proceedings of the Eight American Peptide Symposium*, p87 (1983)
- ¹⁷ J. Labadie, T. Deegan, O. Gooding, P. Van Eikeren; *Proc. Am. chem. Soc.*, **75**, 389 (1996)
- ¹⁸ O. Gooding, S. Baudart, P. Van Eikeren; *J. Comb. Chem.*, **1**, 113 (1999)
- ¹⁹ J. Hodges, L. Harikrishnan, S. Ault-Justus; *J. Comb. Chem.*, **2**, 80 (2000)
- ²⁰ C. Lindsley, J. Hodges, G. Filzen, B. Watson; *J. Comb. Chem.*, **2**, 550 (2000)
- ²¹ S. Itsuno, I. Mouc, K. Ito; *Polym. Bull*, **21**, 365 (1989)
- ²² M. Renil, R. Nagaraj, V. Pillai; *Tetrahedron*, **50**, 6681 (1994)
- ²³ M. Roice, K. Kumar, V. Pillai; *Macromolecules*, **32**, 8807 (1999)
- ²⁴ M. Renil, M. Meldal; *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6185 (1996)
- ²⁵ J. Buchardt, M. Meldal; *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8695 (1998)
- ²⁶ M. Grotli, C. Godfredsen, J. Rademann, M. Meldal; *J. Comb. Chem.*, **2**, 108 (2000)
- ²⁷ C. Bougherara, B. Boutevin, J. Robin; *Polym. Bull.*, **26**, 181 (1991)
- ²⁸ P. Toy, K. Janda; *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6329 (1999)
- ²⁹ P. Toy, T. Reger, P. Garibay, J. Garno, K. Janda; *J. Comb. Chem.*, **3**, 117 (2001)
- ³⁰ R. Santini, M. Griffith, M. Qi ; *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8951 (1998)
- ³¹ T. Reger, K. Janda; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6929 (2000)
- ³² J. Moss, T. Dickerson, K. Janda; *Tetrahedron Lett.*, **43**, 37 (2002)
- ³³ M. Honigfort, W. Brittain; *Macromolecules*, **36**, 3111 (2003)
- ³⁴ M. Kempe, G. Barany; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7083 (1996)
- ³⁵ R. Arshady, E. Atherton, R. Sheppard; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 529 (1981)
- ³⁶ G. Stahl, C. Smith, R. Walter; *J. Org. Chem.*, **44**, 3424 (1979)

- ³⁷ M. Meldal; *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3077 (1992)
- ³⁸ M. Delgado, C. Spanka, K. Janda; *Biomacromolecules*, **3**, 262 (2002)
- ³⁹ A. Schleyer, M. Meldal, K. Bock; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **109**, 22064 (1997)
- ⁴⁰ J. Rademan, M. Grotli, M. Meldal, K. Bock; *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5459 (1999)
- ⁴¹ G. Cavalli, A. Shooter, D. Pars, J. Steinke ; *J. Comb. Chem.*, **5**, 637 (2003)
- ⁴² K. Sing; *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985)
- ⁴³ T. Opstal; *doctoraatsthesis UGent* (2003)
- ⁴⁴ R. Varma; *Tetrahedron*, **58**, 1235 (2002)
- ⁴⁵ S. Sen, S. Smith, S. Sullivan; *Tetrahedron*, **55**, 12657 (1999)
- ⁴⁶ J. Beck, C. Varuli, W. Roth, J. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
- ⁴⁷ M. Szwarc; *Nature*, **176**, 1168 (1956)
- ⁴⁸ K. Matyjaszewski; *Advances in Controlled Living Radical Polymerisations*, American Chemical Society: Washington D.C. (2003)
- ⁴⁹ M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956)
- ⁵⁰ O. Webster, W. Hertler, D. Sogah; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983)
- ⁵¹ M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura; *Macromolecules* **17**, 265 (1984).
- ⁵² T. Higashimura, M. Sawamoto; *Adv. Polym. Sci.* **62**, 49 (1984).
- ⁵³ M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura; *Macromolecules*, **17**, 2228 (1984).
- ⁵⁴ *Chem. Eng. News*, **75** (25), 48 (1997)
- ⁵⁵ R. Quirk, B. Lee; *Polym. Int.*, **27**, 359 (1992)
- ⁵⁶ K. Matyjaszewski ; *Ed. Cationic Polymerizations : Mechanisms, Synthesis and Applications*, Marcel Dekker : New York (1996)
- ⁵⁷ K. Matyjaszewski; *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, 197 (1995)
- ⁵⁸ H. Fischer; *Macromolecules*, **30**, 5666 (1997)
- ⁵⁹ J. Krstina, C. Moad, E. Rizzardo, C. Berge, M. Fryd; *Macromol. Symp.*, **111**, 13 (1996)
- ⁶⁰ E. Borsig, M. Lazar, M. Capla, S. Florian; *Angew. Makromol. Chem.* **9**, 89 (1969)
- ⁶¹ M. Lee, Y. Minoura; *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74**, 1726 (1978)
- ⁶² T. Otsu, M. Yoshida; *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982)
- ⁶³ G. Moad, R. Rizzardo, D. Solomon; *Tetrahedron Lett.*, **22**: (12), 1165 (1981)
- ⁶⁴ D. Solomon, R. Smith; *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **18**, 1539 (1980)
- ⁶⁵ M. Georges, R. Veregin, P. Kazmaier, G. Hamer; *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993)
- ⁶⁶ M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura; *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995)
- ⁶⁷ J. Wang, K. Matyjaszewski; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995)
- ⁶⁸ M. Kharash, E. Jensen, W. Urry; *Science*, **102**, 128 (1945)
- ⁶⁹ D. Curan-Curan, E. Eichenberger, G. Thiome; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4279 (1994)
- ⁷⁰ K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, S. Gaynor; *Makromol. Rapid commun.*, **18**, 1057 (1997)
- ⁷¹ V. Coessens, K. Matyjaszewski; *Makromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A36**, 811 (1999)
- ⁷² S. Bon, A. Steward, D. Haddleton; *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.*, **38**, 678 (2000)

- ⁷³ L. Martin-Gomis, M. Fernandez-Garcia, J. Luis de la Fuente, E. Lopez Madruga, M. Cerrada; *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2007 (2003)
- ⁷⁴ K. Davis, B. Charleux, K. Matyjaszewski; *J. Polym. Sci., part A : Polym. Chem.*, **38**, 2274 (2000)
- ⁷⁵ J. Wang, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995)
- ⁷⁶ S. Jo, S. Gaynor, K. Matyjaszewski; *Polym. Prepr.*, **37**(2), 272 (1996)
- ⁷⁷ R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Pan; *Eur. Polym. J.*, **39**, 2029 (2003)
- ⁷⁸ E. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, R. Billingham, S. Armes; *Chem. Commun.*, **14**, 1285 (1999)
- ⁷⁹ K. Davis, J. O'Malley, H. Paik, K. Matyjaszewski; *Polym. Prepr.*, **38**, 687 (1997)
- ⁸⁰ M. Matsuyama, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *J. Polym. Sci., part A : Polym. Chem.*, **34**, 3585 (1996)
- ⁸¹ D. Xiao, M. Wirth; *Macromolecules*, **35**, 2919 (2002)
- ⁸² S. Karanam, H. Goossens, B. Klumperman, P. Lemstra; *Macromolecules*, **36**, 8304 (2003)
- ⁸³ T. Patten, J. Xia, T. Abernathy en K. Matyjaszewski; *Science*, **272**, 866 (1996)
- ⁸⁴ N. Shinga, B. Klumperman; *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1116 (2000)
- ⁸⁵ T. Terashima, M. Kamigaito, K. Baek, T. Ando, M. Sawamoto; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5288 (2003)
- ⁸⁶ M. Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando, M. Sawamoto; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 994 (2002)
- ⁸⁷ D. Qin, S. Qin, K. Qiu; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **39**, 3464 (2001)
- ⁸⁸ T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997)
- ⁸⁹ Q. Shao, H. Sun, X. Pang, S. Shen; *Eur. Polym. J.*, **40**, 97 (2004)
- ⁹⁰ C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié ; *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996)
- ⁹¹ J. Brandts, P. Van de Geijn, E. Van faassen, J. Boersma, G. Van Koten; *J. Organomet. Chem.*, **584**, 246 (1999)
- ⁹² M. Stump, D. Haddleton, A. McCamley, D. Duncalf, J. Segal, D. Irvine; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **38**(1), 508 (1997)
- ⁹³ Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto ; *Macromolecules*, **32**, 2420 (1999)
- ⁹⁴ V. Percec, B. Barboiu, J. Neumann, J. Ronda, M. Zhao ; *Macromolecules*, **29**, 3665 (1996)
- ⁹⁵ P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme ; *Macromolecules*, **30**, 7631 (1997)
- ⁹⁶ K. Robinson, M. Khan, M. Banez, X. Wang; *Macromolecules*, **34**, 3155 (2001)
- ⁹⁷ K. Matyjaszewski, T. Patten, J. Xia; *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674 (1997)
- ⁹⁸ T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996)
- ⁹⁹ T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *Macromolecules*, **33**, 6732 (2000)
- ¹⁰⁰ K. Vidts, *doctoraatsthesis UGent* (2004)
- ¹⁰¹ K. Matyjaszewski, J. Xia; *Chem. Rev.*, **101**, 2990 (2001)
- ¹⁰² M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto; *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- ¹⁰³ M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto ; *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- ¹⁰⁴ S. Gaynor, K. Matyjaszewski ; *ACS Symp. Ser.*, **685**, 396 (1997).
- ¹⁰⁵ T. Patten, K. Matyjaszewski ; *Adv. Mater.*, **10**, 901 (1998)
- ¹⁰⁶ S. Hong, K. Matyjaszewski ; *Macromolecules*, **35**, 7592 (2002)
- ¹⁰⁷ I. Ydens, S. Moins, F. Botteman, P. Dubois ; *e-Polymers*, **039** (2004)
- ¹⁰⁸ A. Kasko, A. Heintz, C. Pugh ; *Macromolecules*, **31**(2), 256 (1998)
- ¹⁰⁹ Y. Shen, H. Tang, S. Ding ; *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1053 (2004)
- ¹¹⁰ K. Matyjaszewski, T. Pintauer, S. Gaynor ; *Macromolecules*, **33**, 1476 (2000)

- ¹¹¹ P. De Bokx, H. Boots ; *J. Phys. Chem.*, **93**, 8243 (1989)
- ¹¹² S. Alexandratos, ; *Sep. Purif. Methods*, **17**, 67 (1988)
- ¹¹³ R. Fish ; *Chem. Euro.J.*, **5**, 1677 (1999)
- ¹¹⁴ D. Haddleton, S. Jackson, S. Bon ; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1542 (2000)
- ¹¹⁵ A. Carmichael, D. Haddleton, S. Bonn, K. Seddon ; *C. Comm.*, **14**, 1237 (2000)
- ¹¹⁶ T. Sarbu, K. Matyjaszewski ; *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3379 (2001)
- ¹¹⁷ T. Biedron, P. Kubisa ; *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1237 (2001)
- ¹¹⁸ T. Sarbu, T. Pintauer, B. Mckenzie, K. Matyjaszewski ; *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **40**, 3153 (2002)
- ¹¹⁹ D. Haddleton, D. Duncalf, D. Kukulj, A. Radigu; *Macromolecules*, **32**(15), 4769 (1999)
- ¹²⁰ Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton; *Macromolecules*, **33**, 5427 (2000)
- ¹²¹ Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton; *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1387 (2001)
- ¹²² Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton ; *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 956 (2000)
- ¹²³ Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton ; *AIChE J*, **48**, 2609 (2002)
- ¹²⁴ D. Haddleton, D. Kukulj, A. Radigue ; *Chem. Commun.*, **99** (1999)
- ¹²⁵ C. Jones, J. Nguyen ; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **42**, 1367 (2004)
- ¹²⁶ C. Jones, J. Nguyen ; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **42**, 1384 (2004)
- ¹²⁷ J. Nguyen, C. Jones ; *Macromolecules*, **37**, 1190 (2004)
- ¹²⁸ G. Kickelbick, H. Paik, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, **32**, 2941 (1999)
- ¹²⁹ Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1051 (2001)
- ¹³⁰ Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton; *Macromolecules*, **34**, 5812 (2001)
- ¹³¹ T. Opstal, K. Melis, F. Verpoort ; *Catal. Lett.*, **74**, 155 (2001)
- ¹³² B. De Clercq, F. Lefebvre, F. Verpoort ; *Appl. Catal. A: Gen.*, **247**, 345 (2003)
- ¹³³ S. Hong, K. Matyjaszewski ; *Macromolecules*, **35**, 7592 (2002)
- ¹³⁴ S. Liou, J. Rademacher, D. Malaba, M. Pallack, W. Brittain ; *Macromolecules*, **33**, 4295 (2000)
- ¹³⁵ Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton; *Macromolecules*, **34**, 3182 (2001)
- ¹³⁶ Y. Shen, S. Zhu; *Macromolecules*, **34**, 8603 (2001)
- ¹³⁷ M. Honigfort, W. Brittain, T. Bosanac, C. Wilcox; *Macromolecules*, **35**, 4849 (2002)
- ¹³⁸ S. Hong, H. Paik, K. Matyjaszewski ; *Macromolecules*, **34**, 5099 (2001)
- ¹³⁹ S. Hong, D. Neugebauer, Y. Inoue, J. Lutz, K. Matyjaszewski ; *Macromolecules*, **36**, 27 (2003)
- ¹⁴⁰ S. Hong, Y. Inoue, J. Lutz, C. Strissel, O. Nuyken, K. Matyjaszewski : *Macromolecules*, **36**, 1075 (2003)
- ¹⁴¹ E. Duquesne, P. Degée, J. Habimana, P. Dubois ; *Chem. Commun.*, 640 (2004)
- ¹⁴² J. Yang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen; *Macromolecules*, **37**(5), 1728 (2004)
- ¹⁴³ M. Ding, J. Yang, M. Radosz, Y. Shen; *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 22 (2004)
- ¹⁴⁴ L. Prins, D. Reinhoudt, P. Timmerman; *Angew. Chem. Int. Ed*, **40**(13), 2382 (2001)
- ¹⁴⁵ Y. Shen, J. Yang, S. Ding, M. Radosz; *Polym. Mater. Sci. Eng*, **89**, 784 (2003)

Hoofdstuk 3

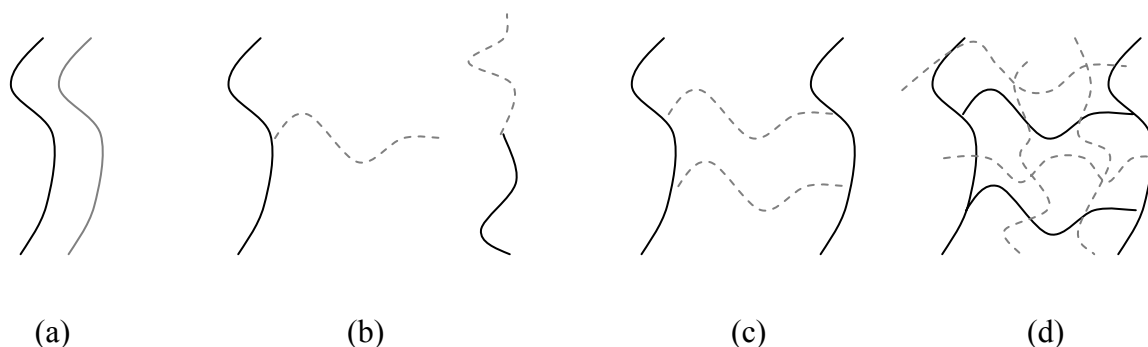
Gesegmenteerde polymeernetwerken

In dit hoofdstuk wordt de synthese van de polymeerstructuren, die zullen aangewend worden als drager voor organometaalcomplexen, beschreven.

3.1 Inleiding

Met het oog op de verbetering van de fysische eigenschappen van polymeermaterialen, worden vaak twee structureel verschillende polymeren gecombineerd tot nieuwe materialen waarvan de eigenschappen niet enkel afhangen van de samenstelling en de aard van de componenten, maar ook van de fasemorfologie van het uiteindelijke materiaal. De eenvoudigste combinatiemethode is de fysische menging van twee polymeren. Dit resulteert in een niet-covalent gebonden polymeersysteem, nl. een polymeermengsel. Deze polymeermengsels zijn meestal sterk fasegesepareerd, wat meestal tot inferieure eigenschappen leidt. De compatibiliteit van de twee componenten kan verhoogd worden door het vormen van covalente bindingen tussen de twee verschillende polymeerketens. In figuur 3.1 wordt een overzicht gegeven van enkele manieren om verschillende polymeercomponenten, fysisch of chemisch, te combineren in een multicomponent polymeermateriaal.¹

- a) Het eenvoudigweg mengen van polymeren zonder onderlinge chemische bindingen resulteert in een polymeermengsel². Indien beide polymeren intrinsiek incompatibel zijn, zal een fasegesepareerd systeem ontstaan.
- b) Wanneer beide polymeren onderling chemisch gebonden zijn, leidt dat tot graft-copolymeren² of blokcopolymeren³
- c) Indien beide componenten samen één netwerk opbouwen, ontstaan AB-vernette polymeren (ABVP's)^{4,5,6,7}. Een specifiek type ABVP zijn de gesegmenteerde polymeernetwerken (SPN).
- d) Tenslotte is er ook de combinatie van twee polymeren in netwerkvorm, waarvan tenminste één netwerk gesynthetiseerd wordt in aanwezigheid van het andere, de zogenaamde interpenetrerende polymeernetwerken (IPN's)^{4,8}



Figuur 3.1: Schematische voorstelling van enkele multicomponent polymeermaterialen: (a) polymeermengsel, (b) graft-copolymeer en blok-copolymeer, (c) gesegmenteerd polymeernetwerk, (d) interpenetrerend polymeernetwerk

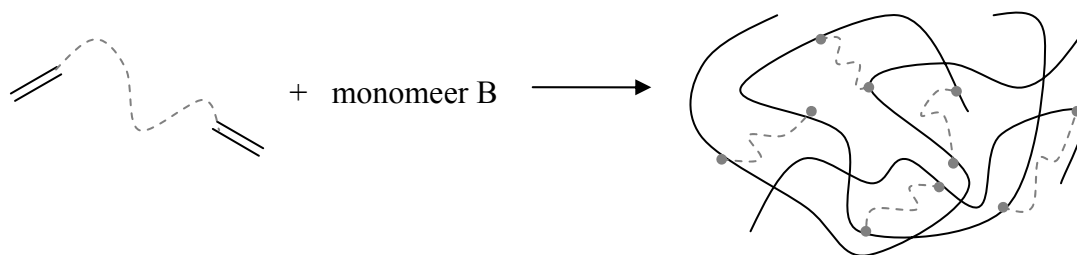
Met het oog op de doelstelling van dit werk, nl. het synthetiseren van onoplosbare dragers voor organometaalcomplexen, werd in dit doctoraat gekozen voor ABVP's, meer bepaald de SPN's.

Een AB-vernet polymeer bestaat uit twee polymeercomponenten, waarbij polymeer A ofwel op beide ketenuiteinden van polymeer B gegraft wordt^{9,10}, ofwel op verschillende punten langsheen de polymeerketen.¹¹ De introductie van deze chemische vernettingspunten tussen verschillende polymeerketens maakt de combinatie van intrinsiek niet-mengbare polymeren mogelijk en leidt tot een betere sturing van de fasemorfologie¹².

Voor de synthese van ABVP's worden in de literatuur verschillende methodes voorgesteld. Reeds in 1969 werd een algemene methode voorgesteld door Bamford, Dyson en Eastmond⁹. Zij maakten gebruik van een prepolymeer A met reactieve groepen in de zijketen, welke konden omgezet worden in radicalen. Deze radicalen initieerden vervolgens de polymerisatie van een monomeer B. Op deze manier ontstonden groeiende B-polymeerketens die gebonden waren op polymeer A. Als de omstandigheden zo gekozen worden dat de groeiende B-polymeerketens getermineerd worden door een radicaal van de A-polymeerketen, treden de B-ketens als het ware op als macromoleculaire vernetter voor de A-ketens. Een andere methode voor de synthese van ABVP's, is het gebruik maken van een polymeer A dat aan beide ketenuiteinden een reactieve groep bevat. Door deze reactieve groepen te laten reageren met een multifunctioneel polymeer B wordt eveneens een ABVP gevormd.

In dit werk is een precieze controle van de eigenschappen van het netwerk van groot belang. Het is de bedoeling goed-gedefinieerde netwerken te synthetiseren, waarbij het moleculair gewicht tussen de vernettingspunten en het aantal vertakkingen per knooppunt kunnen

gecontroleerd worden^{13,14,15,16}. Met dit doel voor ogen, werd gekozen voor de zogenaamde gesegmenteerde netwerken (SPN's). Dit zijn AB-vernette polymeren die bekomen worden door copolymerisatie van een vinyl-getermineerd polymeer A, het zogenaamde 'bis-macromonomeer' (BMM), met een vinylmonomeer B. (fig. 3.2) Deze methode werd in de jaren '90 ontwikkeld door verschillende groepen.^{15,17,18}



Figuur 3.2: Synthese van SPN's door copolymerisatie van een 'BMM' met een monomeer B.

Het voordeel van deze SPN's is dat, naast het feit dat ze als een onoplosbaar dragermateriaal kunnen functioneren, de fysicochemische eigenschappen van deze materialen, zoals zwelgraden, morfologie en mechanische sterkte, gevarieerd kunnen worden door ondermeer de keuze van de componenten, de samenstelling van de netwerken en de vernettingsgraad. Deze laatste kan gecontroleerd worden door een variatie van de concentratie en van het molecuulair gewicht van de macromoleculaire vernetter.

Sinds de jaren '90 worden SPN's aangewend voor tal van toepassingen. Vooral de zogenaamde amfifiele netwerken, netwerken die bestaan uit zowel een hydrofobe als een hydrofiele component en daardoor zwellen in zowel water als organische solventen, nemen een groot deel van die toepassingen op zich. Recent schreef Patrickios et al. een overzichtsartikel over deze amfifiele netwerken, waarbij onderscheid gemaakt wordt tussen statistische copolymeernetwerken en SPN's.¹⁹ Wat betreft de SPN's wordt er onderscheid gemaakt tussen SPN's die bereid worden door copolymerisatie van een hydrofoob BMM met een hydrofiel monomeer enerzijds en SPN's die bereid worden door de copolymerisatie van een hydrofiel BMM met een hydrofoob monomeer anderzijds. De groepen van Kennedy en Ivàn hebben een grote bijdrage geleverd in het onderzoek naar de eigenschappen en toepassingen van de netwerken met hydrofobe BMM. Zij combineren hiervoor het hydrofobe polyisobutyleen (PIB) als BMM met een aantal hydrofiele componenten zoals N,N-dimethylacrylamide (DMAAm)^{18,20,21,22,23}, 2-hydroxyethylmethacrylaat (HEMA)^{24,25} en 2-(dimethylamino)ethyl methacrylaat (DMAEMA)^{26,27}. De groep van Rimmer synthetiseerde

amfifiele netwerken waarbij een hydrofoob BMM zoals n-butyl methacrylaat (BuMa) of n-hexyl methacrylaat (HeMA) gecombineerd wordt met meer hydrofiele monomeren zoals 2,3-dihydroxypropyl methacrylaat (DHPMA)²⁸

Peng et al. gebruiken het hydrofobe poly(tetrahydrofuran) (PTHF) als BMM, net zoals in dit doctoraatswerk. Zij combineren dit BMM met monomeren zoals acrylamide²⁹, acrylzuur³⁰, methacrylzuur³¹ en N-isopropylacrylamide³². Jérôme en zijn medewerkers synthetiseerden en karakteriseerden SPN's op basis van het hydrofiele HEMA en het hydrofobe poly(ε-caprolacton). O.w.v. het bioafbreekbare karakter van dit polymeer konden deze amfifiele netwerken o.a. gebruikt worden als geneesmiddelaflgftesystemen³³.

Wat de SPN's op basis van een hydrofiel BMM betreft, levert vooral onze eigen groep de grootste bijdrage (zie volgende paragraaf). Daarnaast heeft o.a. ook de groep van Lutz dit type gesynthetiseerd. Zij gebruikten hiervoor poly(ethyleenglycol) (PEG) met twee methacrylateindgroepen als BMM en combineerden dit met methylmethacrylaat (MMA) in water en in THF.³⁴ Shevtsova et al. synthetiseerden SPN's door copolymerisatie van poly(2-methyl-2-oxazoline) (PMeOx) als BMM met N-vinylpyrrolidon.³⁵

Zoals eerder al aangehaald is er ook in de onderzoeksgroep Polymeerchemie (UGent) heel wat expertise wat betreft de synthese, karakterisatie en toepassingsmogelijkheden van SPN's. Netwerken waarin het hydrofiele polydioxolaan gecombineerd wordt met MMA, werden gesynthetiseerd en gebruikt als pervaporatiemembranen voor water/ethanol mengsels^{36,37}. Ook PMeOx en poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEtOx) werden als BMM gebruikt en gecombineerd met MMA³⁸. Netwerken met het hydrofiele poly(ethyleenoxide) (PEO) als BMM in combinatie met verschillende methacrylaten werden gesynthetiseerd en onderzocht als vaste materialen met ionaire conductiviteit³⁹. De zelfbereide hydrofobe BMM's poly(isobutylvinylether) (PIBVE) en poly(octadecylvinylether) (PODVE) werden in netwerken gecombineerd met styreen (St) en n-butylacrylaat (BuA).¹³

De laatste jaren werd er ook veel onderzoek gedaan naar zogenaamde 'intelligente' SPN's. Dit zijn netwerken waarvan minimaal één component een polymeer is dat met een grote verandering van een fysische eigenschap reageert op een kleine verandering in hun omgeving, zoals bvb. een verandering in temperatuur of pH.

Ook hierin heeft onze groep een belangrijke bijdrage geleverd. Het temperatuurgevoelige poly(N-vinylcaprolactam) (PVCl) bvb. werd gecombineerd met PTHF als hydrofoob BMM of PEO als hydrofiel BMM.^{40,41} Door combinatie van dit PVCl met het pH-gevoelige poly(acrylzuur) (PAZ) als BMM werden zogenaamde bi-responsieve SPN's bereid. Deze

materialen kunnen uitermate interessant zijn voor geneesmiddelenafgifte systemen in het lichaam.⁴¹ Het temperatuur-responsieve poly(methylvinylether) (PMVE) werd als BMM gesynthetiseerd⁴² en gebruikt in combinatie met o.a. BuA⁴³, St⁴⁴ en HEMA⁴³. Mogelijke toepassingen van deze netwerken zijn o.a. hun gebruik als thermotrope materialen en hun gebruik in temperatuurgevoelig vaste fase extractie (Solid Phase Extraction, SPE)^{44,45}. Het temperatuur-responsieve poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAA) werd gecombineerd met PTHF als hydrofoob BMM. De netwerken die hierbij gevormd werden, kunnen gebruikt worden als polymeermembranen met een temperatuurgestuurde permeabiliteit.⁴⁶ Dezelfde netwerken werden eerder ook al door de groep van Peng gesynthetiseerd.³² Deze groep deed verder ook nog onderzoek naar pH-gevoelige netwerken op basis van PTHF als BMM in combinatie met PAC³⁰ of poly(methacrylzuur) (PMAC)³¹ of op basis van poly(1,3-dioxolaan) als BMM in combinatie met PAC of PNIPAA⁴⁷. De groep van Kennedy tenslotte, synthetiseerde en karakteriseerde pH-gevoelige netwerken waarin PIB als BMM gecopolymeriseerd is met poly(sulfoëthylmethacrylaat).⁴⁸

Situering eigen werk

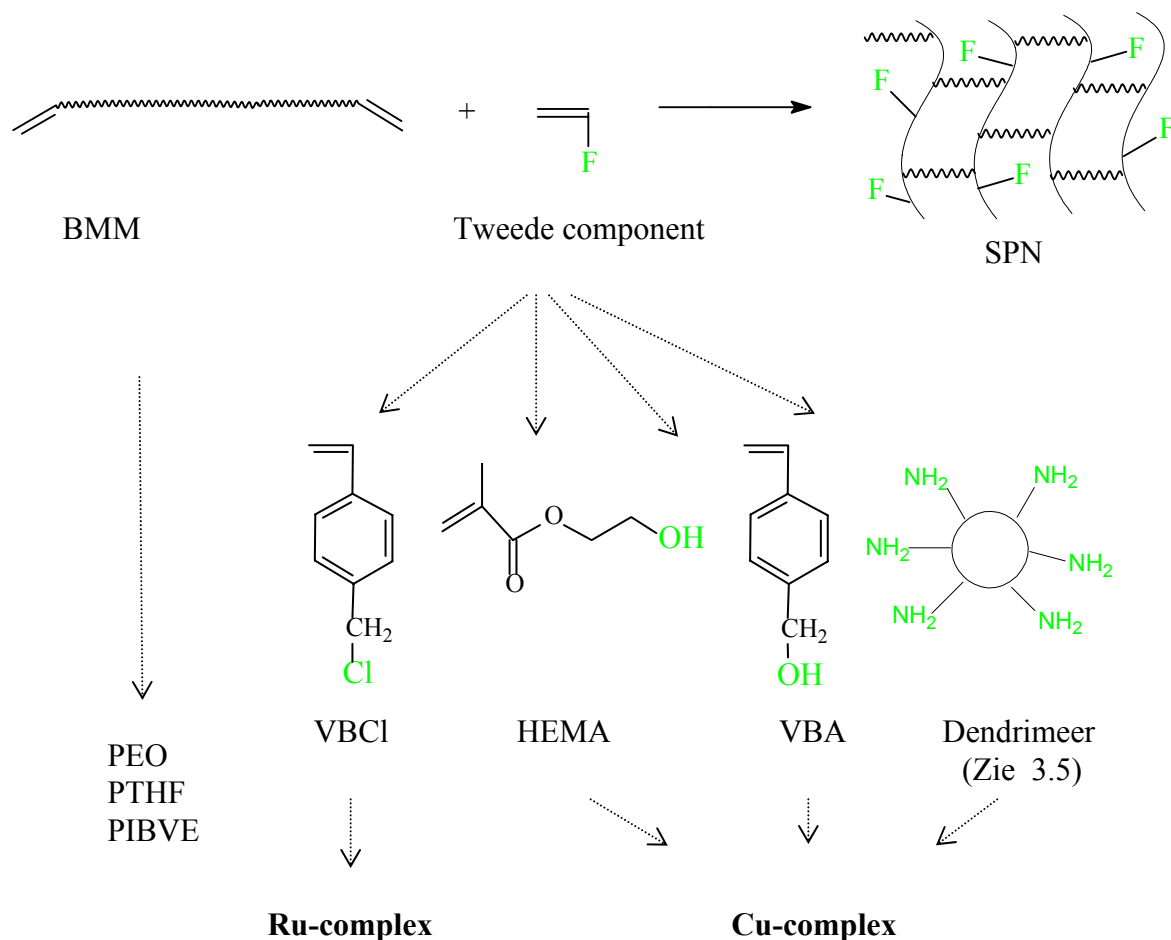
In de eerste plaats is het de bedoeling van dit werk om een gamma aan polymeerdragers te synthetiseren, die verschillen wat betreft eigenschappen zoals hydrofiel/hydrofoob-balans, zwelgraad en morfologie. Het variëren van die eigenschappen kan o.a. door variatie van de aard van de componenten.

De SPN's die in dit werk gesynthetiseerd werden, werden bekomen door de eerder vermelde bis-macromonomeer-methode, d.w.z. dat ze zijn opgebouwd door combinatie van een BMM (PTHF, PEO of PIBVE) en een tweede component. De keuze van beide componenten werd zo bepaald dat één van de segmenten van de SPN's, nl. de BMM's, instaat voor de fysische eigenschappen van het netwerk, zoals bvb. de hydrofobiciteit, het zwelgedrag en de mechanische sterkte, terwijl de andere component voornamelijk instaat voor de chemische functionaliteit van de netwerken.

De keuze van de drie verschillende BMM's steunt dan ook op hun verschillende hydrofobiciteit, gaande van het hydrofiële PEO, over het meer hydrofobe PTHF naar het sterk hydrofobe PIBVE. Bij de keuze van de tweede component was de hydrofobiciteit eveneens een belangrijk criterium. Net zoals bij de BMM's werd ook hier geopteerd om zowel een hydrofiële als een hydrofobe component te gebruiken. Op die manier is er mogelijkheid om netwerken te synthetiseren, gaande van volledig hydrofiel over amfifiel tot volledig hydrofoob. Een tweede, belangrijk criterium voor de tweede component, is dat deze de

mogelijkheid tot chemische modificatie van de netwerken moet bieden. Het is belangrijk dat de tweede component een functionele groep bezit die de mogelijkheid geeft tot het vasthechten van organometaalcomplexen. Rekening houdend met deze criteria, werden als tweede component drie monomeren gekozen met afnemende hydrofobiciteit: het hydrofobe vinylbenzylchloride (VBCl), het meer hydrofiele vinylbenzylalcohol (VBA) en het hydrofiele hydroxyethylmethacrylaat (HEMA). VBCl werd gekozen met het vooruitzicht dat dit monomeer, via modificatie van de chloorgroep, geschikt is om een fosfinegroep in te voeren en zo in een tweede modificatiestap vasthechting van een rutheniumkatalysator mogelijk kan maken (zie hoofdstuk 4). HEMA en VBA werden gekozen omwille van het feit dat via modificatie van de OH-groep een koperkatalysator kan vastgehecht worden (zie hoofdstuk 5). Naast deze monomeren, die via een radicalaire copolymerisatie in de SPN's worden ingebouwd, werden ook amino-dendrimeren gekozen als tweede component (zie 3.5). De aminegroepen van deze dendrimeren kunnen immers gebruikt worden voor het vasthechten van een Cu-katalysator. Deze dendrimeren worden via een Michaëladditie met de acrylaat-getermineerde BMM's ingebouwd in een netwerk.

Figuur 3.3 geeft een overzicht van de componenten die in dit werk geïncorporeerd werden in SPN's. De figuur maakt ook duidelijk dat, afhankelijk van de tweede component, de netwerken in een later stadium gebruikt kunnen worden voor het vasthechten van een Ru-complex of een Cu-complex.



Figuur 3.3: Overzicht van de componenten van de in dit werk gesynthetiseerde SPN's en de toepassing waarvoor ze aangewend werden.

3.2 Synthese van de bismacromonomeren

Een eerste fase van de synthese van SPN's bestaat uit de synthese van goed gedefinieerde BMM's, die zullen optreden als macromoleculaire vernetter.

Telechelische polymeren zijn polymeren die aan beide uiteinden van de polymeerketen een reactieve functionele groep bezitten⁴⁹. BMM's worden gedefinieerd als ditelechelische polymeren waarbij de functionele eindgroepen aan weerszijde van de polymeerketen polymeriseerbaar zijn.

In dit werk zullen 3 verschillende BMM's aan bod komen: poly(tetrahydrofuran) (PTHF), poly(isobutyl vinylether) (PIBVE) en poly(ethyleenoxide) (PEO).

Algemeen bekeken bestaan er twee methodes om BMM's te synthetiseren: een directe en een indirecte methode. Bij de directe methode worden levende polymeren getermineerd om de

gewenste eindgroepen te bekomen. Bij de indirecte methode echter laat men de eindgroepen van een polymeer reageren met een geschikt reagens om polymeriseerbare eindgroepen te bekomen. PTHF en PIBVE worden bereid met behulp van een directe methode waarbij de polymeriseerbare eindgroepen worden ingevoerd door terminatie van de levende keten met een functioneel nucleofiel. PEO-BMM's worden aangemaakt door de zogenaamde 'indirecte methode'. Ze worden gesynthetiseerd door de omestering van de 2 hydroxyl-eindgroepen van het ditelechelisch poly(ethyleenglycol) (PEG).

Door copolymerisatie van deze BMM's met een laagmoleculair monomeer zullen in een tweede fase gesegmenteerde netwerken worden bekomen. Aangezien de eigenschappen van deze materialen worden gecontroleerd en gevarieerd door o.a. de lengte van het BMM, worden er in dit werk BMM's gesynthetiseerd met verschillende moleculaire gewichten.

3.2.1 *Poly(tetrahydrofuran) (PTHF)*

3.2.1.a. Inleiding

De polymerisatie van THF werd voor het eerst geobserveerd in de late dertiger jaren door Meerwein.⁵⁰ Sinds 1960 is de synthese van THF algemeen bekend⁵¹ en kent de interesse in PTHF een stijgend verloop. PTHF kwam vanaf dan als commercieel product op de markt en wordt nog steeds in grote hoeveelheden geproduceerd door o.a. Du Pont, BASF,... Het polymeer wordt gebruikt als zacht ketensegment in polyurethanen, polyesters en polyamides. Er zijn dan ook talrijke industriële toepassingen van materialen afgeleid van PTHF, gaande van vloerbedekking, verpakkingsmaterialen, laminaten in kogelvrij glas tot medische toepassingen⁵².

De T_g van PTHF bedraagt -86°C, waardoor het zich bij kamertemperatuur als een rubber gedraagt. PTHF homopolymeren zijn semi-kristallijn met een smeltpunt variërend van 15°C tot 40°C, afhankelijk van het moleculair gewicht.

PTHF behoort tot de groep van hydrofobe polymeren, maar omwille van de aanwezigheid van een zuurstofatoom in de chemische structuur van PTHF vertoont het ook een oplosbaarheid in polaire solventen. Wat hydrofobiciteit betreft ligt PTHF dus tussen PIBVE (hydrofoob) en PEO (hydrofiel).

De bereiding van goed gedefinieerd PTHF, dit wil zeggen met een welbepaald moleculair gewicht, nauwe polydispersiteit (<1.2) en welbepaalde groepsfunctionaliteit, steunt op een ‘levende’ kationische ringopening-polymerisatie (KROP). Bij een ringopening-polymerisatie worden cyclische verbindingen die voldoende ringspanning vertonen (voor THF is dit -23.4 kJ/mol) door een ringopening gepolymeriseerd met vorming van lineaire polymeren. Voor THF gebeurt dit volgens een kationisch mechanisme⁵³, dat reeds in detail besproken werd in andere recente doctoraatswerken.^{54,55}

Thermodynamica

De standaard vrije energieverandering van een polymerisatie wordt gegeven door de vergelijking van Gibbs:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Waarbij ΔG_p^0 = standaard Gibbs vrije energieverandering van de polymerisatie

ΔH_p^0 = standaard enthalpieverandering van de polymerisatie

ΔS_p^0 = standaard entropieverandering van de polymerisatie

De polymerisatie is mogelijk als de Gibbs vrije energieverandering kleiner is dan nul. Aangezien het wegvallen van de ringspanning de drijvende kracht is tijdens de polymerisatie kan gesteld worden dat de enthalpie van de reactie kleiner is dan nul ($\Delta H_p^0 < 0$, exotherme reactie). Tijdens de polymerisatie is er tevens een afname in entropie ($\Delta S_p^0 < 0$). Bij een bepaalde temperatuur zal de entropieterm gelijk worden aan de polymerisatiewarmte en zal dus geen verdere polymerisatie meer optreden. Deze plafondtemperatuur wordt gegeven door:

$$T_c = \frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0 + R \ln[M_e]} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

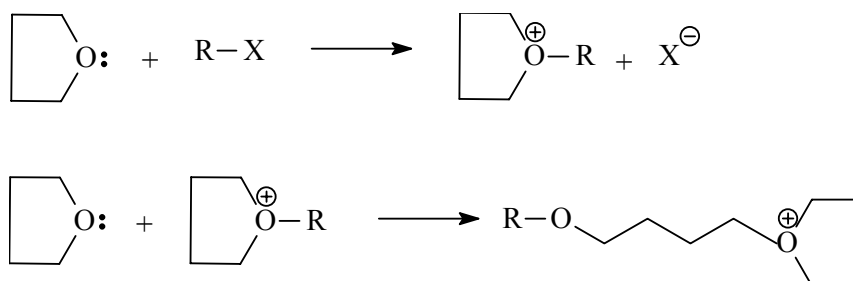
waarbij m_e de evenwichtsmonomeerconcentratie, ΔH_p de enthalpie van de polymerisatie is (-19.0 KJ/mol), ΔS_p^0 de standaardentropie (-74 J/mol K) en R de gasconstante is. Voor de bulkpolymerisatie van THF bedraagt deze plafondtemperatuur 83 ± 2 °C, wat vrij laag is wegens de lage ringspanning in het monomeer. De polymerisatie van THF is een evenwichtspolymerisatie, waarbij de ligging van het evenwicht kan beschreven worden door eq. 3.3.

$$m_e = \exp\left(\frac{\Delta H_p + T\Delta S_p^0}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Aangezien boven de plafondtemperatuur de polymerisatie van THF in bulk thermodynamisch onmogelijk is, kan de polymerisatie bijgevolg niet doorgaan tot de volledige monomeerconsumptie.

Initiatie van de polymerisatie van THF

Een groot aantal verbindingen zijn onderzocht op de mogelijkheid om de polymerisatie van THF te initiëren. Mogelijke initiatoren zijn o.a. proton- (H_2SO_4 , HClO_4 ,...) en Lewiszuren (PF_5 , BF_3 , TiCl_4 ,...), acylerende reagentia en alkylerende reagentia (methyltriflaat,...).⁵⁶ Ze hebben allemaal gemeen dat het ontstaan actief centrum een tertiair oxoniumion is, geassocieerd met een negatief geladen tegenion.



Figuur 3.4: Initiatie van de kationische ringopening polymerisatie van THF

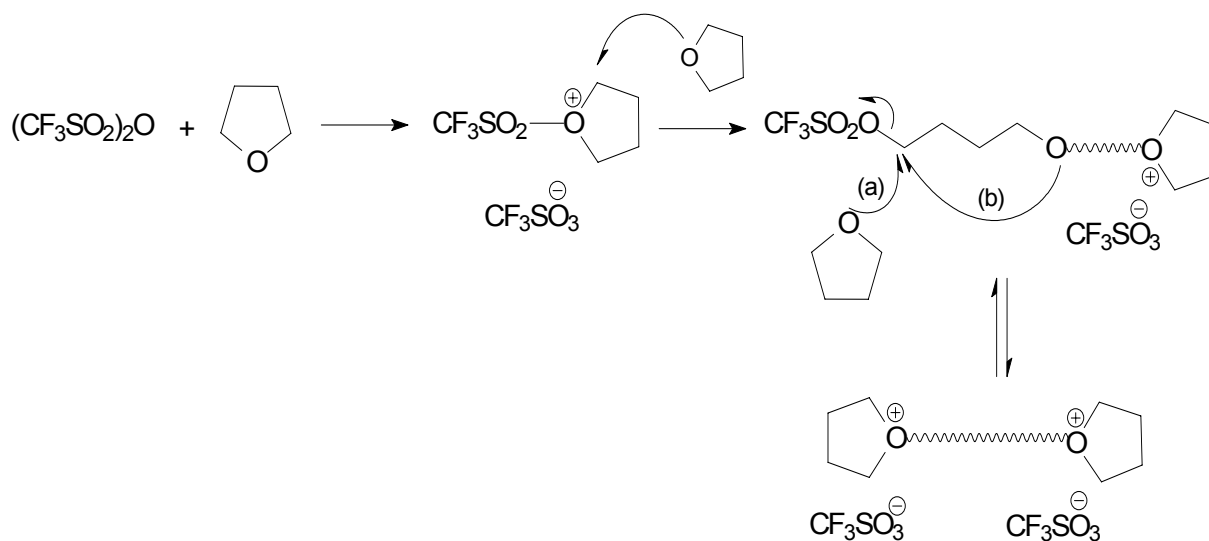
Het feit dat dit oxoniumion zeer reactief is en met alle nucleofielen reageert, verklaart de noodzaak om bij de polymerisatie van THF zeer zuiver en droog te werken. Het tegenion dient een stabiel, niet-nucleofiel anion te zijn om terminatiereacties te vermijden en het levend karakter van de polymerisatie te behouden. Om de controle over de polymerisatie te behouden, is het tevens van belang dat de initiatiereactie kwantitatief en snel is t.o.v. de propagatiereactie ($k_i > k_p$).

Het best gekende voorbeeld van initiator voor de KROP van THF, is het alkylerend reagens methyltrifluoromethaansulfonaat (MeOTf). Esters van superzuren staan immers gekend om hun efficiënte initiatie van de THF polymerisatie, aangezien ze een sterk kationisch vermogen hebben en het gevormde tegenion een goede stabiliteit en lage nucleofiliciteit vertoont. Initiatie met MeOTf omvat een nucleofiele aanval van het monomeer THF op de initiator molecule. Dit geeft aanleiding tot de vorming van een tertiair oxoniumion dat het actieve centrum is in de propagatiestap.

Aangezien het in dit werk de bedoeling is om bifunctionele polymeren te synthetiseren, wordt er geen gebruik gemaakt van MeOTf, dat monofunctioneel levende polymeren genereert,

maar van het anhydride van het superzuur: trifluoromethaansulfonzuuranhydride (triflaatzuuranhydride, Tf_2O). Het initiatiemechanisme met Tf_2O gebeurt in twee stappen. Eerst wordt een oxoniumion gegenereerd door sulfonatie van het monomeer. De vorming van het tweede actieve centrum gebeurt vervolgens door reactie van het esteruiteinde met een THF monomeer enerzijds (a) of via back-biting van het voorlaatste zuurstofatoom op het esteruiteinde van de keten, met ringsluiting tot gevolg (b).

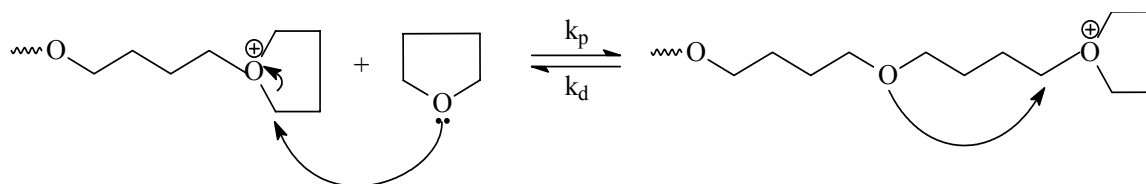
Deze initiator heeft als voordeel dat hij commercieel beschikbaar is en dat de initiatiereactie snel en kwantitatief verloopt.



Figuur 3.5: Synthese van bifunctioneel levend polyTHF door initiatie met triflaatanhydride

De propagatie

De drijvende kracht bij de polymerisatie van THF is het wegvallen van de ringspanning tijdens de propagatie. Deze verloopt via een nucleofiele aanval van het zuurstofatoom van THF op het endocyclische α -koolstofatoom van het actief oxonium centrum, met ketenverlenging tot gevolg. Wegens de relatief lage ringspanning van THF bestaat er op elk ogenblik een evenwicht tussen monomeer en polymeer. De depropagatie gebeurt door een intramoleculaire aanval van het voorlaatste zuurstofatoom in de keten, gevolgd door uitstoting van een monomeermolecule⁵⁷

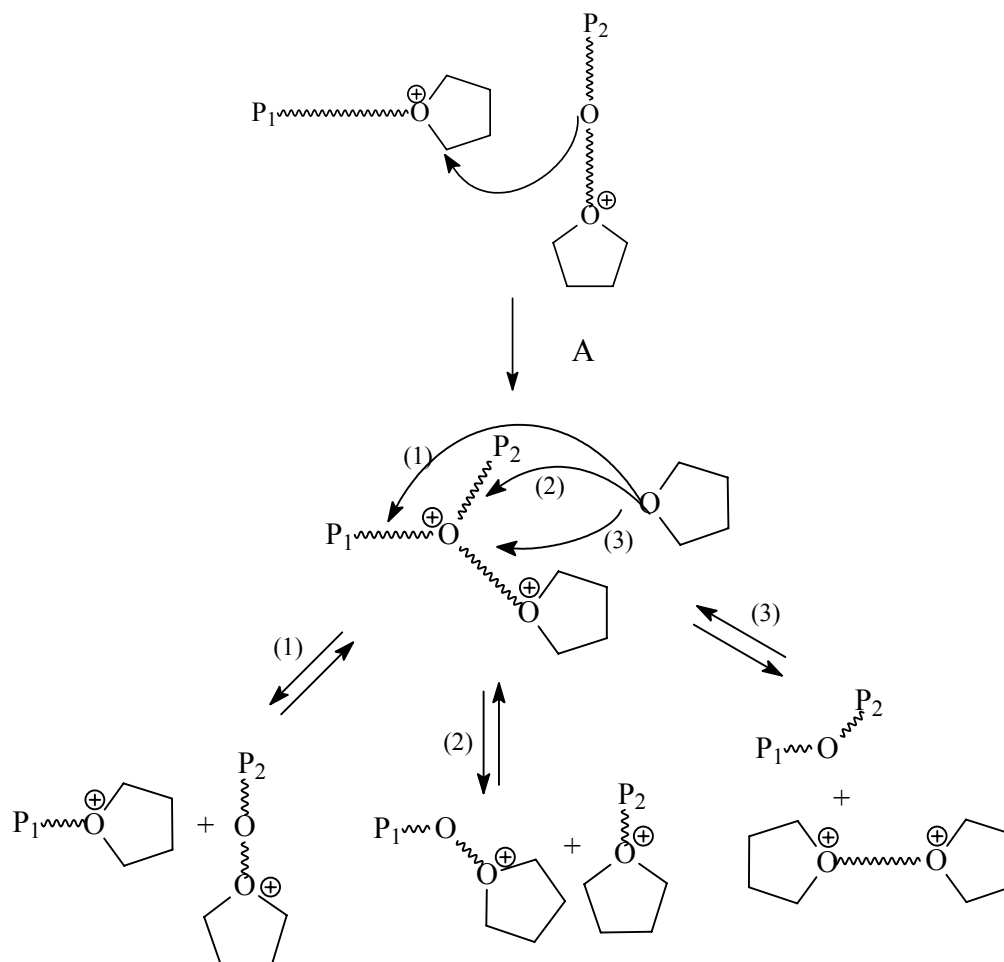


Figuur 3.6: Propagatie en depropagatie van de kationische ringopeningspolymerisatie van THF.

De polymerisatie van THF kan als ‘quasi-levend’ worden beschouwd: tot een bepaalde conversie is ketentransfer te verwaarlozen waardoor polymeren met nauwe dispersiteiten en voorspelbare moleculaire gewichten kunnen bereid worden.

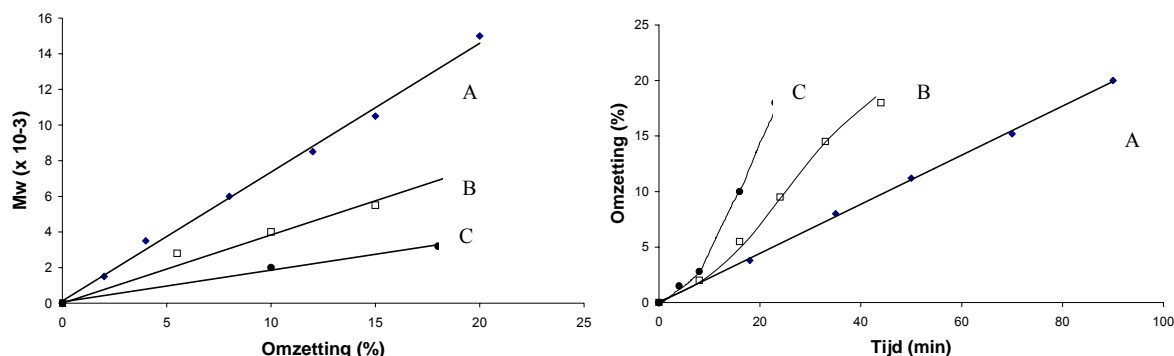
Wanneer de polymerisatie van THF hoge conversies bereikt, vertraagt de polymerisatie en wordt het aandeel van de transferreacties hoger. Tijdens de propagatie treedt het zuurstofatoom van het monomeer op als nucleofiel ten opzichte van het actief centrum. De zuurstofatomen uit de polymeerketen zelf kunnen echter ook als nucleofiel optreden, waardoor transferreacties ontstaan. Ondanks het feit dat deze transferreacties reversibel zijn, heeft deze reactie toch twee gevolgen: de PD's stijgen en, in het geval van een monofunctionele initiator, zullen de groeiende polymeerketens als gevolg van de herhaalde ether-oxonium ion uitwisselingen omgezet worden in een mengsel van monofunctioneel (66.7%), bifunctioneel (16.7%) en dood (16.7%) polymeer. (figuur 3.7)

In dit werk worden bifunctionele ketens geambieerd. Bij het gebruik van bifunctionele initiatie zullen de ketens weliswaar bifunctioneel blijven, maar zal de PD nog steeds toenemen bij hoge conversies. Om die hoge PD's te vermijden, werd er in dit werk dan ook op gelet dat er maximaal een conversie van 20% behaald werd.

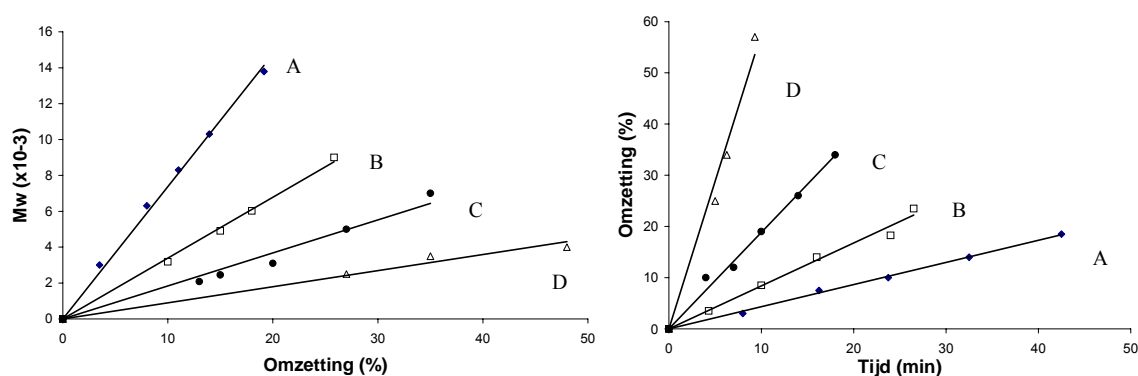


Figuur 3.7: Transferreactie met vorming van slapend species (A) en de gevolgen van de oxonium-ether uitwisselingsreacties (1, 2 en 3) bij hoge conversies in de polymerisatie van THF, geïnitieerd door een monofunctionele initiator.

Figuren 3.8 en 3.9 tonen enkele typische omzetting-Mw-, en tijd-conversie-curves voor bulk-polymerisatie van THF bij 25°C met methyltriflaat of triflaatanhydride als initiatoren. Door gebruik te maken van deze figuren, is het mogelijk de Mw's van PTHF-ketens te controleren door een juiste keuze van initiatorconcentratie en reactietijd.⁵⁸



Figuur 3.8: Moleculair gewicht vs. omzetting en omzetting vs. tijd voor de bulkpolymerisatie van THF met verschillende concentraties methyltriflaaat als initiator bij 25°C.
(A = 0.0123 M, B = 0.0247 M, C = 0.048 M)⁵⁸



Figuur 3.9: Moleculair gewicht vs. omzetting en omzetting vs. tijd voor de bulkpolymerisatie van THF met verschillende concentraties triflaatanhydride bij 25°C.
(A = 0.0123 M, B = 0.0247 M, C = 0.0493 M, D = 0.123 M)⁵⁸

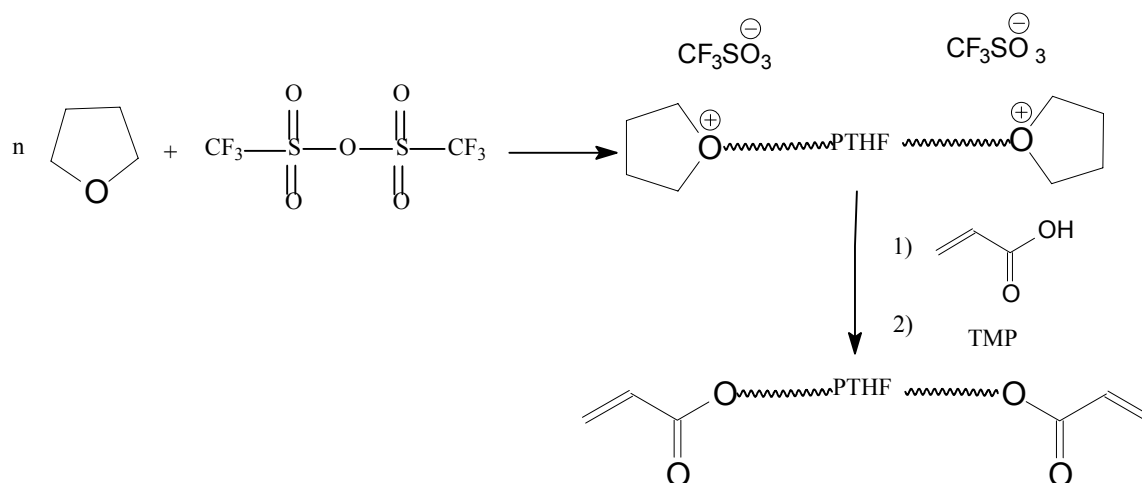
De terminatie

Invoeren van de gewenste eindgroepen gebeurt door additie van terminatiereagentia aan het ‘levend’ polymeer. Deze terminatiereagentia dienen een hogere nucleofiliciteit te hebben dan het monomeer. Voorbeelden zijn water, alcoholen, amines, carboxylaten, sulfides,...^{59,60}

3.2.1.b. Synthese van de PTHF BMM's

Zoals eerder vermeld, worden in dit werk bifunctionele PTHF-ketens beoogd, die in een later stadium als macromoleculaire vernetters zullen optreden bij het synthetiseren van SPN's. Daarom wordt in dit werk triflaatanhydride gebruikt als bifunctionele initiator, wat leidt tot bifunctioneel levend PTHF.^{40,61} Afhankelijk van het beoogde moleculair gewicht, werd gekozen voor een bepaalde THF/triflaatanhydride verhouding⁵⁸. Om het semi-levende karakter van de polymerisatie te behouden, wordt hierbij opgelet dat er maximaal een conversie van 20% behaald wordt.

Om een polymeriseerbare eindgroep in te voeren, worden de levende ketenuiteinden getermineerd met acrylzuur in de aanwezigheid van de protontrap 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP).

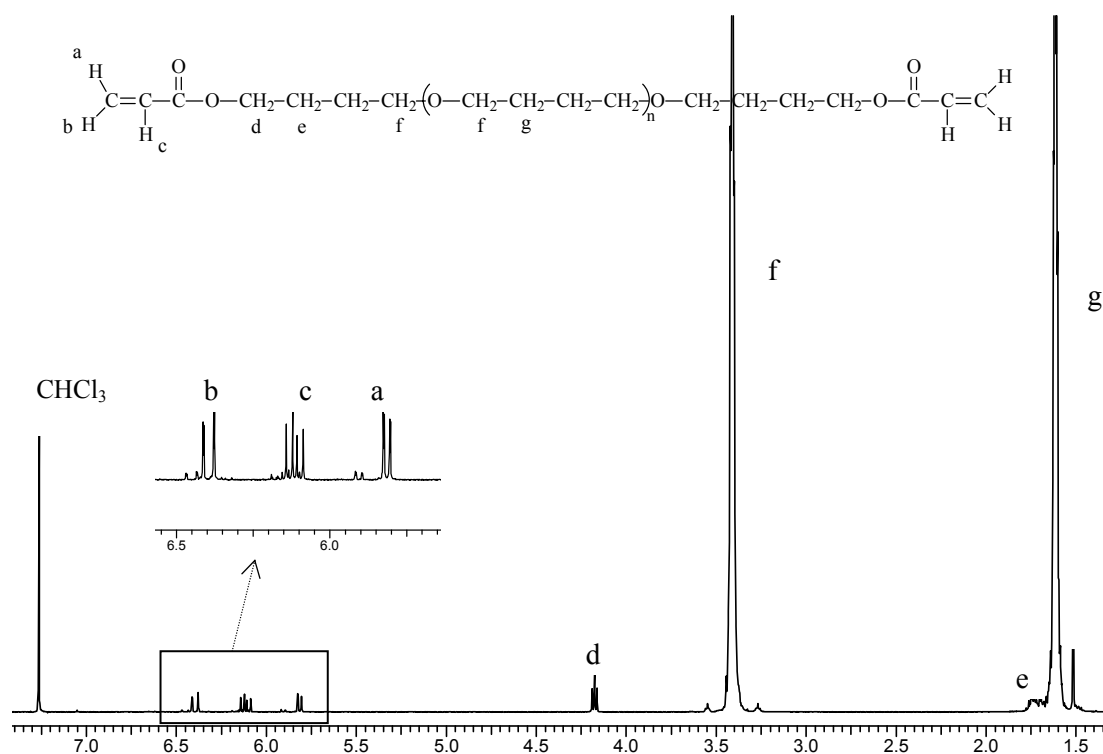


Figuur 3.10: Synthese van PTHF-BMM.

Via deze synthesesmethode werden goed gedefinieerde PTHF-BMM bekomen met lage polydispersiteiten, goede eindgroepfunctionaliteiten en moleculaire gewichten variërend van 2000 tot 6000. Zowel de concentratie van de initiator als de reactietijden werden bepaald, rekening houdend met de maximale conversie van 20%, a.h.v. de eerder vermelde moleculair gewicht-conversie, en conversie-tijd curven voor de polymerisatie van THF bij 25°C.⁵⁸

Voor de karakterisatie van de BMM's en de bepaling van de moleculaire gewichten (M_n), dispersiteiten en eindgroepfunctionaliteiten, werd gebruik gemaakt van ^1H -NMR, Gel Permeatie Chromatografie (GPC) en Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight (MALDI-TOF).

Figuur 3.11 toont een ^1H -NMR-spectrum van een PTHF-BMM. Het moleculair gewicht wordt bepaald a.h.v. de verhouding van een signaal van PTHF (f, 3.4 ppm) t.o.v. het signaal van de methyleengroep naast de acrylaateindgroepen (d, 4.2 ppm).



Figuur 3.11: NMR-spectrum van PTHF₂₂₀₀-bisacrylaat in CDCl₃

Het moleculair gewicht en de polydispersiteit werden eveneens bepaald d.m.v. GPC met chloroform als eluens en gekalibreerd met PSt-standaarden. De correctiefactor die hierbij werd gebruikt is 0.42. ($M_{n,THF} = M_{n,obs} \times 0.42$)

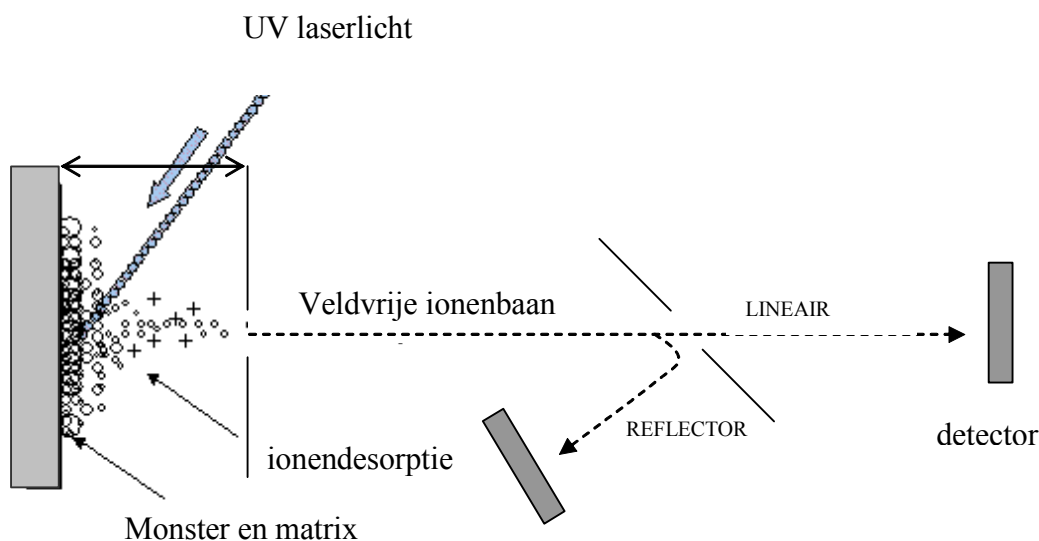
De functionaliteit van de BMM's werd bepaald door vergelijking van het moleculair gewicht, bekomen d.m.v. ¹H-NMR, en het moleculair gewicht, bekomen door GPC. Uiteraard werd een BMM pas goed bevonden als de functionaliteit 2 benadert, wat wijst op 2 acrylaateindgroepen per keten.

Tenslotte werden de PTHF-BMM's gekarakteriseerd a.h.v. MALDI-TOF.

MALDI-TOF MS is een zeer krachtige techniek die toelaat om polymeren te analyseren op structuur, eindgroepen en samenstelling^{62,63,64}. Deze techniek werd uitgebreid besproken in een recent doctoraatswerk.⁶⁵

Het te analyseren staal wordt in een laag matrixkristallen geïncorporeerd en vervolgens op een analyseschijf aangebracht. De keuze van deze matrix gebeurt met het oog op hun mogelijkheid om UV-licht te absorberen. Vandaar dat deze matrices meestal kleine, aromatische moleculen zijn die via het geconjugeerde π -systeem UV-actief zijn. Voorbeelden zijn dithranol (1,8,9-antraceentriol), 2,5-dihydroxybenzoëzuur (2,5-DHB),... De analyseschijf wordt via een serie kamers in de ionisatiekamer van de massaspectrometer gebracht onder

hoog vacuüm. Via prisma's wordt er daar laserlicht op het monster gericht. Dit laserlicht wordt geabsorbeerd door de matrixmoleculen en overgedragen aan de geïncorporeerde monstermoleculen, zodat deze in de gasfase boven de analyseschijf gebracht worden (matrix assisted laser desorption ionization). Samen met eventueel toegevoegde alkalizouten (bvb. LiCl, NaCl, zilvertrifluoroacetaat,...), zorgt dit MALDI-proces voor de vorming van ionen. De gevormde ionen worden vervolgens versneld in een elektrisch veld en hun massa over lading verhouding wordt bepaald. Daarna vliegen ze doorheen een lange veldvrije vacuümbuis met een constante snelheid tot ze inslaan op een 'time-of-flight' detector. Zwaardere ionen zullen een lagere snelheid hebben dan lichtere en zullen de detector dus later bereiken. Op die manier worden de meestal éénwaardige ionen in de veldvrije vacuümbuis gescheiden en kan de massa gecorreleerd worden met de vluchttijd van het ion. Het inslaan op de detector brengt vervolgens een ionencascade op gang en levert uiteindelijk een elektronisch signaal. Figuur 3.12 geeft een schematische voorstelling van het werkingsprincipe.

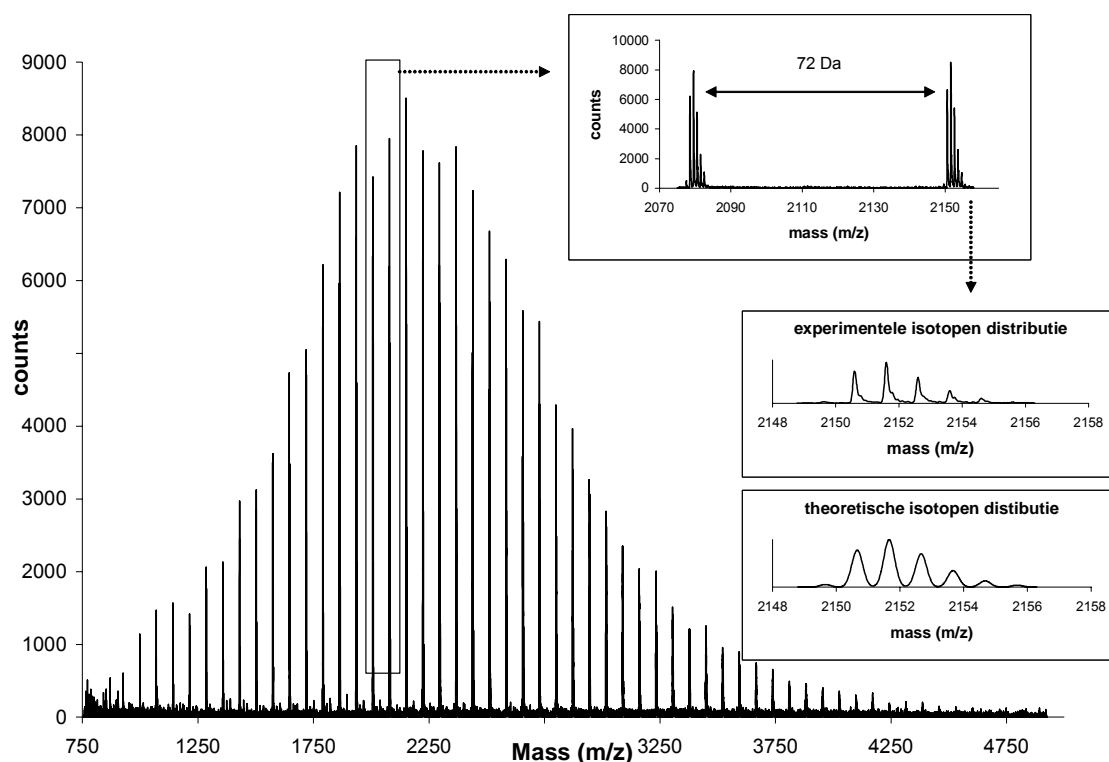


Figuur 3.12: Schematische voorstelling van het werkingsprincipe van MALDI-TOF MS

Omdat het ionisatieproces onder invloed van de laserenergie niet altijd een ideaal proces is en vaak zorgt voor een zekere spatiale en energetische distributie, wat leidt tot brede signalen en dus een lagere resolutie, is het soms noodzakelijk te werken met een reflectorveld. Dit is een reflecterend elektrisch veld waardoor de ionenbaan wordt omgekeerd en naar een reflector

detector wordt geleid. Op die manier slaan de ionen met een verschillende energie, maar gelijke massa, toch op hetzelfde moment in op de detector en wordt er dus gecompenseerd voor de hinderlijke energiespreiding die was ontstaan tijdens het ionisatieproces.

Figuur 3.13 toont het MALDI-TOF spectrum van PTHF₂₃₀₀-bisacrylaat. Het spectrum vertoont duidelijke signalen, elk gescheiden door 72 massa-eenheden, het moleculaire gewicht van 1 THF-molecule. In het spectrum is maar 1 reeks te zien, wat wijst op het feit dat slechts 1 product gevormd is en de BMM's allen éézelfde functionaliteit hebben. De Mn's bekomen met MALDI, zijn in goede overeenkomst met de Mn's, bekomen door GPC en NMR. De goede overeenkomst tussen de experimentele en theoretische isotopendistributies geven eveneens een eindgroepfunctionaliteit van 2 aan.



Figuur 3.13: MALDI-TOF spectrum van PTHF2200-bisacrylaat.

Tabel 3.1 geeft een overzicht van de aangemaakte BMM's met hun corresponderende polydispersiteit (1.1-1.2) en functionaliteit (ongeveer 2):

Tabel 3.1: Overzicht van de aangemaakte PTHF-BMM's: M_n , dispersiteit (PD) en eindgroepfunctionaliteit (F).

Naam	M_n NMR ^(a)	M_n GPC ^(b)	M_n MALDI-TOF ^(c)	PD ^(d)	F
PTHF ₆₀₀₀	6200	6060	6300	1.08	1.95
PTHF ₃₇₀₀	3700	3790	3900	1.18	2.05
PTHF ₂₂₀₀	2200	2180	2150	1.10	1.98

(a) Bepaling van M_n a.h.v. $^1\text{H-NMR}$ gebeurt door de relatieve verhouding van signaal bij 4.2 ppm (acrylaatgroep) t.o.v. het signaal bij 3.4 ppm (THF-groep).

$M_n = ((\text{integratie signaal 4.2 ppm} / \text{integratie signaal 3.4 ppm}) * 72) + M_w \text{ eindgroep}$

(b) GPC met CHCl_3 als eluens, gemeten t.o.v. polystyreenstandaarden gebruik makend van een correctiefactor 0.42

(c) Het monster werd opgelost in THF. Dithranol (20mg/ml THF) werd gebruikt als matrix en zilvertrifluoroacetaat als kationiserend species

(d) dispersiteit = M_w/M_n

3.2.2 Poly(ethyleenoxide)(PEO)

3.2.2.a. Inleiding

PEO werd meer dan een eeuw geleden voor het eerst bereid door Laurencio uit ethyleenbromide en ethyleenglycol en door Wurtz uit ethyleenoxide, ethyleenglycol en water.⁶⁶ Aanvankelijk hadden deze polymeren een laag moleculair gewicht, maar na de ontdekking van de aardalkalimetaalcarbonaten als anionische katalysatoren, begon de commerciële productie van polymeren met hoge moleculaire gewichten in de late jaren '50. Vandaag zijn zowel laag- als hoogmoleculair gewicht PEO commercieel beschikbaar. De polymeren met een polymerisatiegraad (DP) tot 150 worden algemeen gedefinieerd als poly(ethyleenglycol) (PEG), de hogere moleculair gewicht polymeren zijn gekend als poly(ethyleenoxide) (PEO), polyoxyethyleen of polyoxiraan.

Door de lage kostprijs en de nuttige eigenschappen is PEO één van de meest bestudeerde polymeren voor chemische, biomedische en industriële toepassingen.

De T_g van PEO varieert rond -60°C .⁶⁷ PEO is net als PTHF een semi-kristallijn polymeer met een smeltpunt dat eveneens afhankelijk is van het moleculair gewicht. Het neemt toe met stijgend moleculair gewicht en wordt constant vanaf 6000 g/mol bij 65°C .

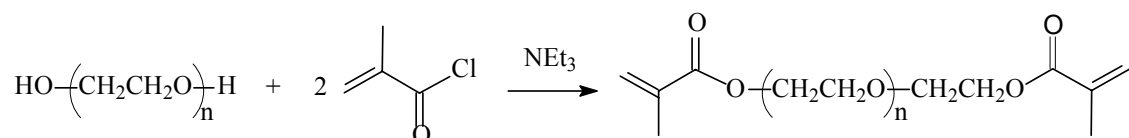
PEO is oplosbaar in water en is dus een hydrofiel polymeer. Nabij het kookpunt van water, slaat het polymeer echter neer. De reden hiervoor is dat PEO in water een Lower Critical Solution Temperature (LCST) heeft. Deze LCST is sterk afhankelijk van het moleculaire

gewicht. Alleen PEO met een moleculair gewicht hoger dan 1 miljoen g/mol vertoont een LCST lager dan het kookpunt van water.

3.2.2.b. Synthese van de PEO BMM's

PEO-BMM werd aangemaakt via de indirecte methode, namelijk door modificatie van het commerciële poly(ethyleenglycol) (PEG). Om een α,ω -bis(meth)acrylaat-PEO te bekomen, worden de hydroxyl-eindgroepen van PEG immers omgezet in (meth)acrylaateindgroepen door een omestering met een overmaat (meth)acryloylchloride (MAC of AC) in aanwezigheid van triëthylamine (NEt_3) als protontrap uit te voeren.⁶⁸ De keuze van de eindgroepen wordt gemaakt rekening houdend met enerzijds de copolymerisatie met o.a. comonomeer hydroxyethylmethacrylaat (zie 3.3) en anderzijds de Michaël additie met dendrimeren. (zie 3.5). Aangezien de synthese van de netwerken o.a. copolymerisatie met HEMA inhoudt, werd hiervoor een BMM gebruikt met een methacrylaateindgroep, nl. het α,ω -bismethacrylaat-PEO. Voor de synthese van netwerken met dendrimeren als tweede component daarentegen, werd het α,ω -bisacrylaat-PEO gebruikt.

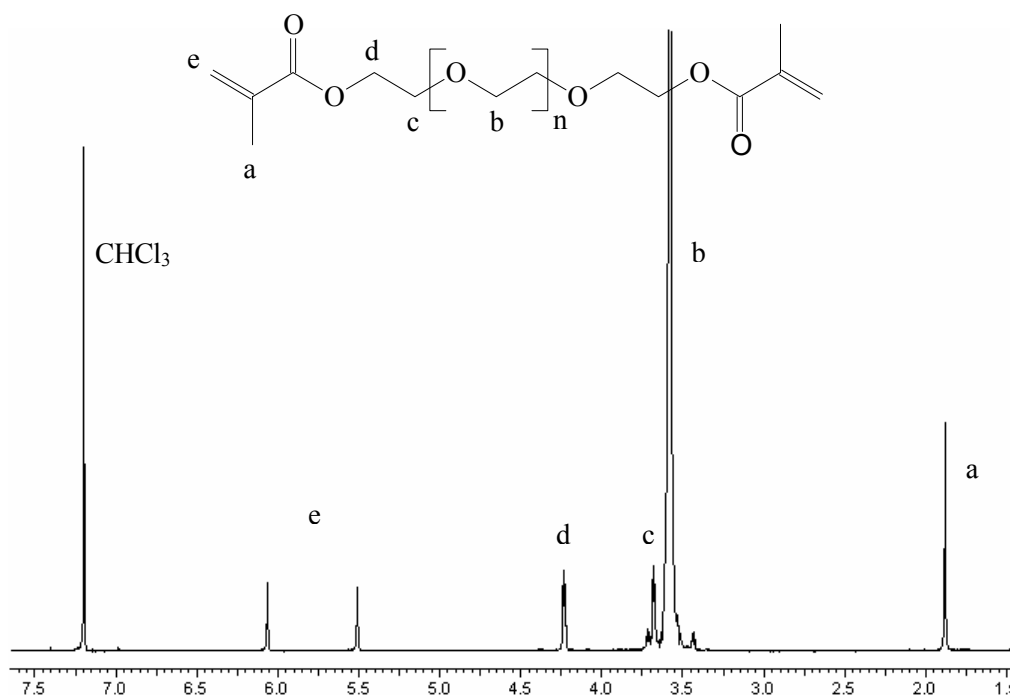
Figuur 3.14 geeft het reactieschema van de omestering met methacryloylchloride.



Figuur 3.14: Synthese van PEO-BMM met methacrylaateindgroepen

Het moleculair gewicht van het PEG dat werd gebruikt varieert van 1500 tot 6000 g.mol⁻¹. Ook in dit geval werden de BMM's gekarakteriseerd door ¹H-NMR, GPC en MALDI-TOF.

Figuur 3.15 geeft een ^1H -NMR spectrum van een α, ω -bismethacrylaat-PEO.

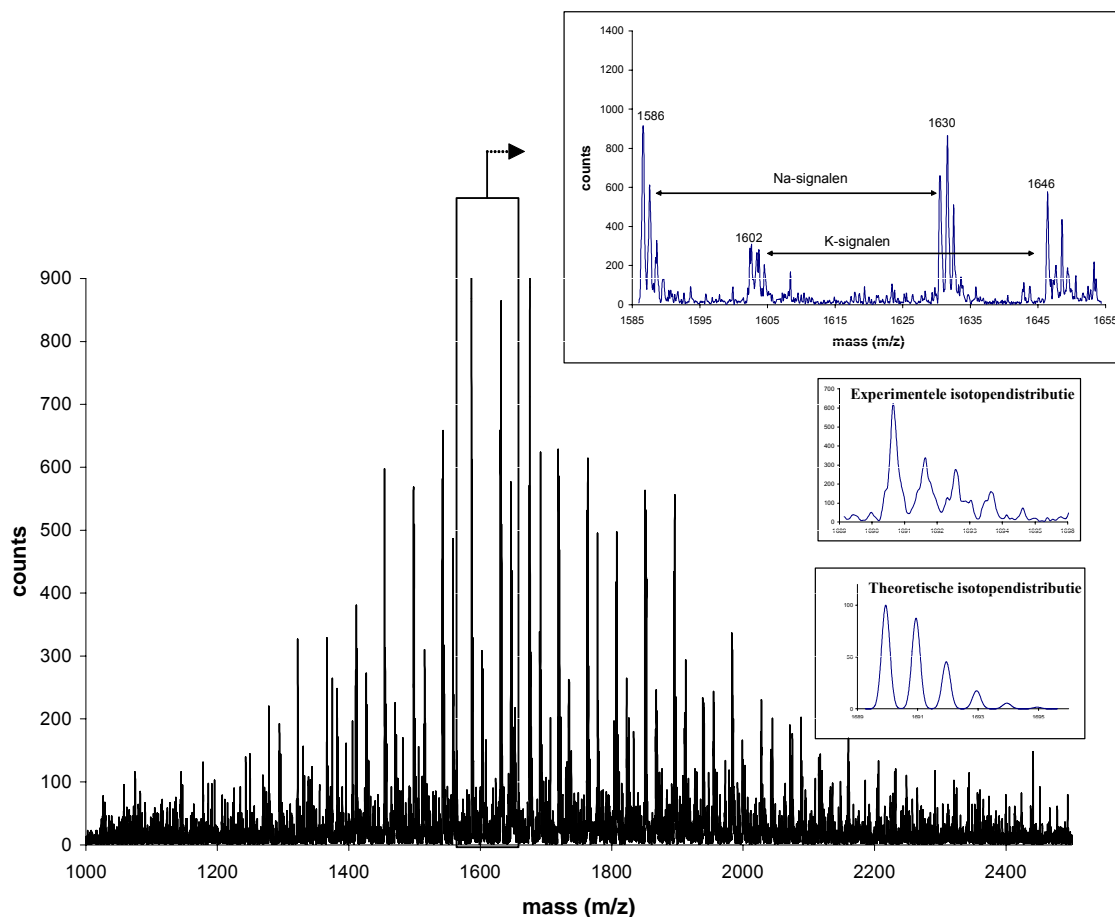


Figuur 3.15: NMR-spectrum van PEO_{1500} -bismethacrylaat

Het moleculaire gewicht van het PEO-BMM werd bepaald aan de hand van de verhouding tussen signaal b en signaal a.

De functionaliteit van het BMM werd ook voor PEO bepaald door vergelijking van het moleculaire gewicht bekomen door ^1H -NMR en het moleculaire gewicht bekomen door GPC. Voor de bepaling van het moleculaire gewicht d.m.v. GPC werd gebruik gemaakt van een correctiefactor t.o.v. de polystyreenstandaarden. Om deze factor te bepalen werd vooraf een ijkcurve opgesteld met behulp van poly(ethyleenoxide)-standaarden. De correctiefactor die gebruikt werd is 0.57.

Naast ^1H -NMR en GPC, werd ook een MALDI-TOF spectrum opgenomen.



Figuur 3.16: MALDI-TOF spectrum van PEOBA₁₅₀₀

Het MALDI-TOF-spectrum van PEO-BMM vertoont twee series: 1 serie te wijten aan de $[\text{PEO}+\text{Na}]^+$ moleculaire ionen en een andere serie te wijten aan de $[\text{PEO}+\text{K}]^+$ moleculaire ionen. In beide reeksen worden de signalen goed gescheiden door precies 44 massa-eenheden, het molecuair gewicht van 1 EO-molecule. De goede overeenkomst tussen de experimentele en theoretische isotopendistributies, wijst op het feit dat alle BMM's een gelijkaardige eindgroepfunctionaliteit 2 hebben. De moleculaire gewichten die a.h.v. MALDI-TOF bepaald werden, waren in goede overeenstemming met de moleculaire gewichten die eerder al door GPC en ^1H -NMR verkregen werden.

Tabel 3.2 geeft een overzicht van de aangemaakte BMM's met hun corresponderende polydispersiteit en functionaliteit:

Tabel 3.2: overzicht PEO-BMM's: M_n , polydispersiteiten en eindgroepfunctionaliteiten.

Naam	M_n NMR ^(a)	M_n GPC ^(b)	M_n MALDI-TOF ^(c)	PD ^(d)	F
PEOBMA ₁₅₀₀	1630	1570	1660	1.03	1.93
PEOBMA ₃₀₀₀	3320	3250	3380	1.04	1.96
PEOBMA ₆₀₀₀	7200	6600	6940	1.10	1.83
PEOBA ₁₅₀₀	1600	1540	1630	1.08	1.92
PEOBA ₆₀₀₀	7060	6530	6910	1.12	1.85

(a) Bepaling van M_n a.h.v. $^1\text{H-NMR}$ gebeurt door de relatieve verhouding van signaal bij 4.3, 5.6 of 6.1 ppm (methacrylaatgroep) t.o.v. het signaal bij 3.6 ppm (PEO-groep).

(b) GPC met CHCl_3 als eluens, gemeten t.o.v. polystyreenstandaarden gebruik makend van een correctiefactor 0.57.

(c) Het staal werd opgelost in methanol (1mg PEO/ml methanol). Dithranol (20mg/ml THF) werd gebruikt als matrix. Er werd geen extra zout als kationiserend species toegevoegd

(d) dispersiteit = M_w/M_n

3.2.3 Poly(isobutyl vinylether)

3.2.3.a Inleiding

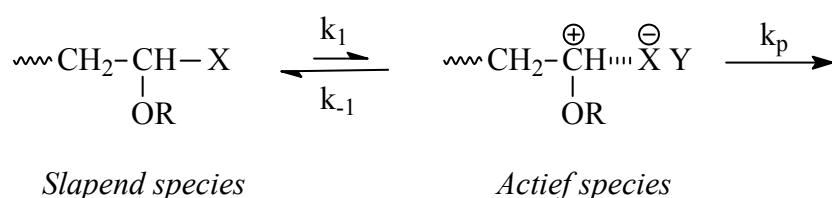
IBVE behoort tot de grote familie van de vinylethers. De fysische eigenschappen van deze monomeren worden vaak bepaald door de aard van de alkylgroep^{69,70}. Vinylethers met korte alkylgroepen zijn laagkokende producten (bv. $T_{\text{kpt,MVE}} = 6^\circ\text{C}$), terwijl lange alkylgroepen leiden tot kristallijne stoffen (bv. $T_{\text{m,ODVE}} = 30^\circ\text{C}$). De fysische eigenschappen van de poly(vinylethers), zoals T_g , smelttemperatuur (T_m) en viscositeit zijn niet alleen afhankelijk van de aard van de alkylgroep maar ook van het moleculair gewicht, de syntheseseweg en kristalliniteit. Door hun grote ketenflexibiliteit worden de poly(vinylethers) doorgaans gekenmerkt door een lage glastransitietemperatuur.

PIBVE is een hydrofoob, amorf polymeer met een T_g bij -19°C .

O.w.v. zijn 'kleverige' eigenschappen wordt dit polymeer vooral gebruikt als adhesiemiddel voor kunststoffen, metalen en andere oppervlakken. Daarnaast kan PIBVE ook gebruikt worden als adhesiepromotor en weekmaker in drukgevoelige tape en etiketten of als viscositeitsindexverbeteraar voor smeermiddelen.

Omwille van de sterk elektronengevende alkoxygroep die op de dubbele binding gesitueerd is, is een kationische polymerisatie voor de synthese van polyvinylethers het meest geschikt. Om goed gedefinieerde poly(vinylethers) te bekomen, werd er in dit werk geopteerd voor de levende kationische polymerisatie.

Net zoals bij de levende radicalaire polymerisatie (2.2), is de levende kationische polymerisatie gesteund op het verminderen van de reactiviteit van de actieve ketenuiteinden zodat eventuele terminatie- en transferreacties sterk verminderd worden ten opzichte van de initiatie. Op die manier zal voor elke initiatormolecule 1 polymeerketen gevormd worden en worden transfer- en terminatiereacties zoveel mogelijk vermeden. Dit alles wordt bereikt door het instellen van een evenwicht tussen een actief species, dat deelneemt aan de propagatie, en een ‘slapend’ species. In het geval van kationische polymerisatie vermindert de reactiviteit van de actieve ketenuiteindes door gebruik te maken van tegenionen met een gecontroleerde nucleofiliciteit. Door de nucleofiliciteit van dit tegenion zodanig te regelen dat er een snel evenwicht ontstaat tussen de reactieve carbeniumionen en de slapende covalente centra wordt een levend karakter bereikt (figuur 3.17).



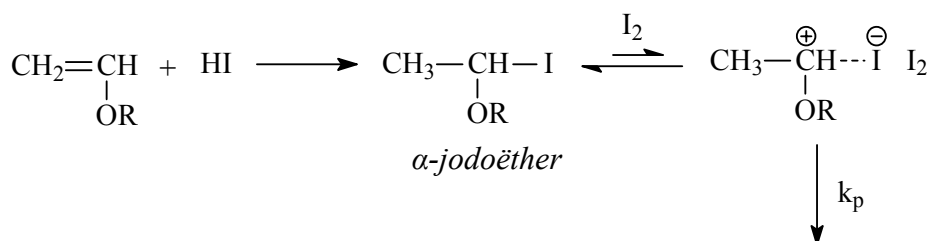
Figuur 3.17: Principe van levende kationische polymerisatie: het evenwicht tussen een slapend en een actief species.

Voor deze nucleofiele stabilisatie van het onstabiel propagerend carbokation in de levende kationische polymerisatie van vinyl ethers, kunnen algemeen drie verschillende methodes onderscheiden worden: interne stabilisatie van het carbokation, externe stabilisatie van het carbokation en stabilisatie door een gedissocieerd zout. Voor een uitgebreide beschrijving van deze drie methodes wordt verwezen naar eerdere doctoraatswerken.^{71,42}

De initiatie

Voor de synthese van het PIBVE werd een initiatiemethode gebruikt die gebaseerd is op het systeem dat in 1984 voor het eerst door Sawamoto en Higashimura beschreven werd.^{72,73,74} Zij beschreven de gecontroleerde synthese van PVE's met een initiatiesysteem bestaande uit een combinatie van HI en I₂, waarbij de stabilisatie van het actieve centrum intern gebeurt. In de eerste stap van dit initiatiesysteem addeert het HI aan het monomeer, met vorming van een 1:1-adduct; de α-jodoëther. Deze α-jodoëther fungeert als slapend species en kan slechts de polymerisatie van de vinyl ether initiëren door activatie van de covalente C-I-binding met I₂. Na additie van een monomeer wordt het actieve ketenuiteinde weer gestabiliseerd tot slapend species. Opdat het levende karakter van de polymerisatie zou behouden blijven, moet dit

evenwicht tussen het actieve species en de α -jodoëther voldoen aan twee voorwaarden: enerzijds moet het evenwicht verschoven zijn naar de kant van het inactieve jodide en anderzijds moet de omzetting tot dat inactieve jodide minstens even snel gebeuren als de propagatie.



Figuur 3.18: Vorming van het initiatiesysteem α -jodoëther uit een vinylether en waterstofjodide. Interne stabilisatie van het carbokation met een nucleofiel.

Later werd ontdekt dat de activatie van de α -jodoëther ook kan gebeuren met een Lewiszuur, bijvoorbeeld met ZnX_2 (waarbij $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ of Cl).^{75,76}

Voor de synthese van PIBVE-BMM's wordt in dit werk gebruik gemaakt van een variatie op de synthese van de α -jodoëther met monomeer en HI. Door de combinatie van trimethylsilyljodide (TMSI) en een acetal, keton of aldehyde kan eveneens een α -jodoëther bekomen worden. Aangezien het de bedoeling is om PIBVE-BMM's te maken, d.i. PIBVE met twee polymeriseerbare eindgroepen, werd in dit werk gekozen voor de reactie van TMSI en tetramethoxypropaan (TMOP) bij -40°C , met een bis- α -jodoëther als resultaat (zie figuur 3.19).⁷⁷

De propagatie:

Voor de propagatie worden beide slapende kationische centra van het bis- α -jodoëther geactiveerd door ZnI_2 , dat complexeert met het jodide. Hierdoor ontstaan 2 actieve carbokationen, waarop de elektronenrijke dubbele binding van het IBVE-monomeer kan aanvallen. Na propagatie van enkele monomeren aan elke kant, worden beide actieve centra onmiddellijk weer omgezet in een slapende species, zodat het levende karakter van de polymerisatie bewaard blijft.

De polymerisatie van IBVE werd uitgevoerd in toluen bij -40°C . Zowel de propagatie als de initiatie moet gebeuren in absolute afwezigheid van water. Tijdens de initiatie kan water immers reageren met TMSI met vorming van HI als resultaat, wat zoals eerder al vermeld ook een goede initiator kan zijn, maar geen aanleiding geeft tot bifunctioneel groeiende

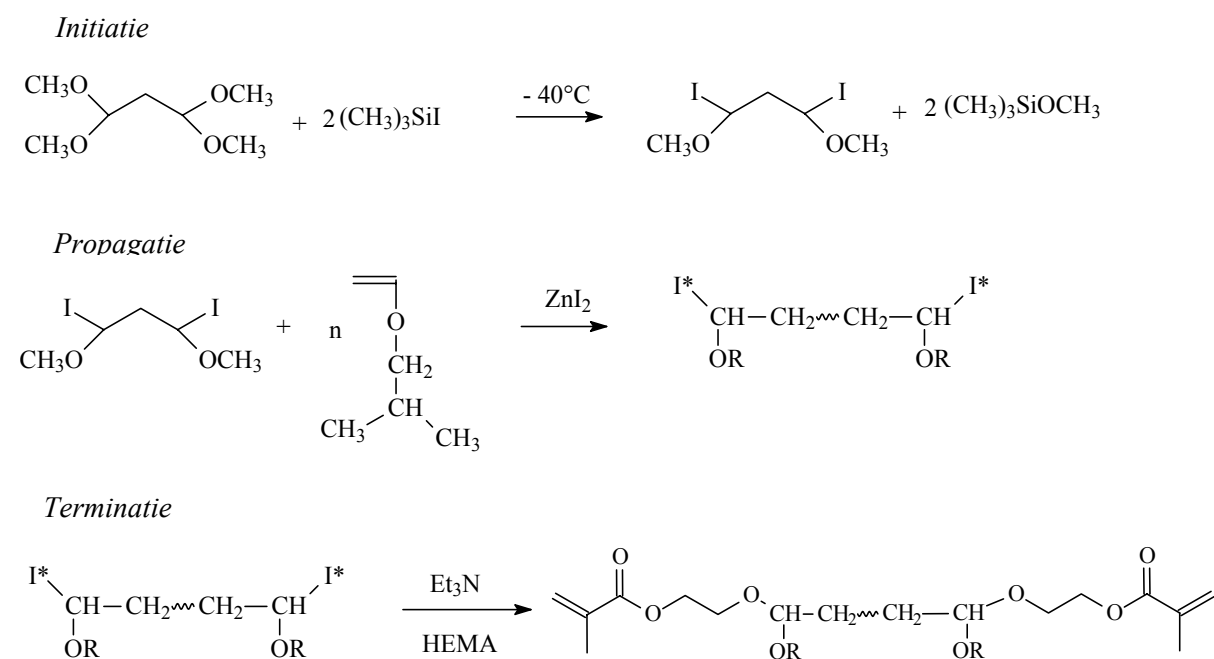
polymeerketens. Tijdens de propagatie kan water als nucleofiel aanvallen op het kationische centrum, wat leidt tot terminatie van de propagerende keten.

De terminatie:

Door terminatie van de levende vinylether-keten met een functioneel nucleofiel zoals bvb. MeOH^{78} , $\text{NH}_2\text{nBu}^{79}$ of LiPh^{80} kunnen gewenste eindgroepen zoals resp. $-\text{OMe}$, $-\text{NHnBu}$ of $-\text{Ph}$ bekomen worden. Het invoeren van twee polymeriseerbare eindgroepen gebeurt in dit werk door terminatie van de bifunctionele propagerende keten met HEMA. Et_3N wordt hierbij gebruikt als protontrap.

3.2.3.b De synthese en de karakterisatie van de PIBVE-BMM's

De synthese van de PIBVE-BMM's gebeurt zoals voorgesteld in figuur 3.19, in toluen bij -40°C .

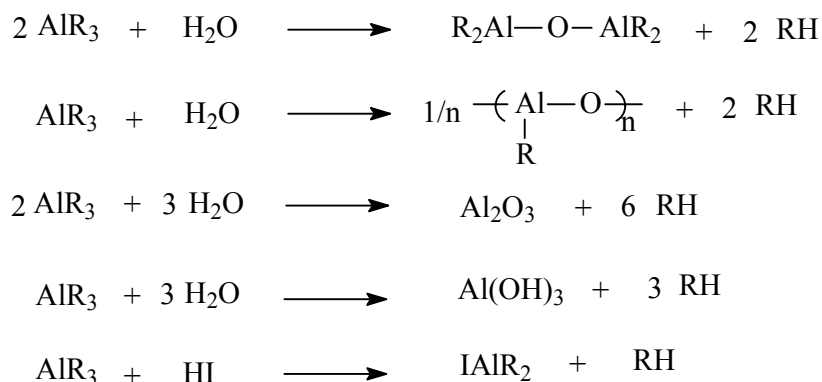


Figuur 3.19: Synthese van PIBVE met HEMA-eindgroepen

Aangezien, zoals eerder vermeld, het vermijden van water in het reactiemengsel van groot belang is, moet zorgvuldig en onder droge omstandigheden gewerkt worden. Ondanks het feit dat alle reagentia voor gebruik gedroogd worden op CaH_2 en eventueel op natrium, blijken sporen van water vaak onvermijdelijk. Zoals eerder door Deffieux werd aangetoond, kan het toevoegen van een zeer sterk droogmiddel hiervoor de oplossing bieden.^{81,82} In dit werk werd gebruik gemaakt van trihexylaluminium (THA) als droogmiddel. Het is gekend dat

alkylderivaten van aluminium zeer snel reageren met water en dat deze verbindingen bovendien een zeer zwak nucleofiel karakter vertonen zodat ze de polymerisatie niet kunnen termineren. THA reageert bovendien ook met eventueel reeds gevormd HI, zodat ook deze mono-initiatie uitgesloten wordt.

Figuur 3.20 toont de reacties die doorgaan door toevoegen van THA:

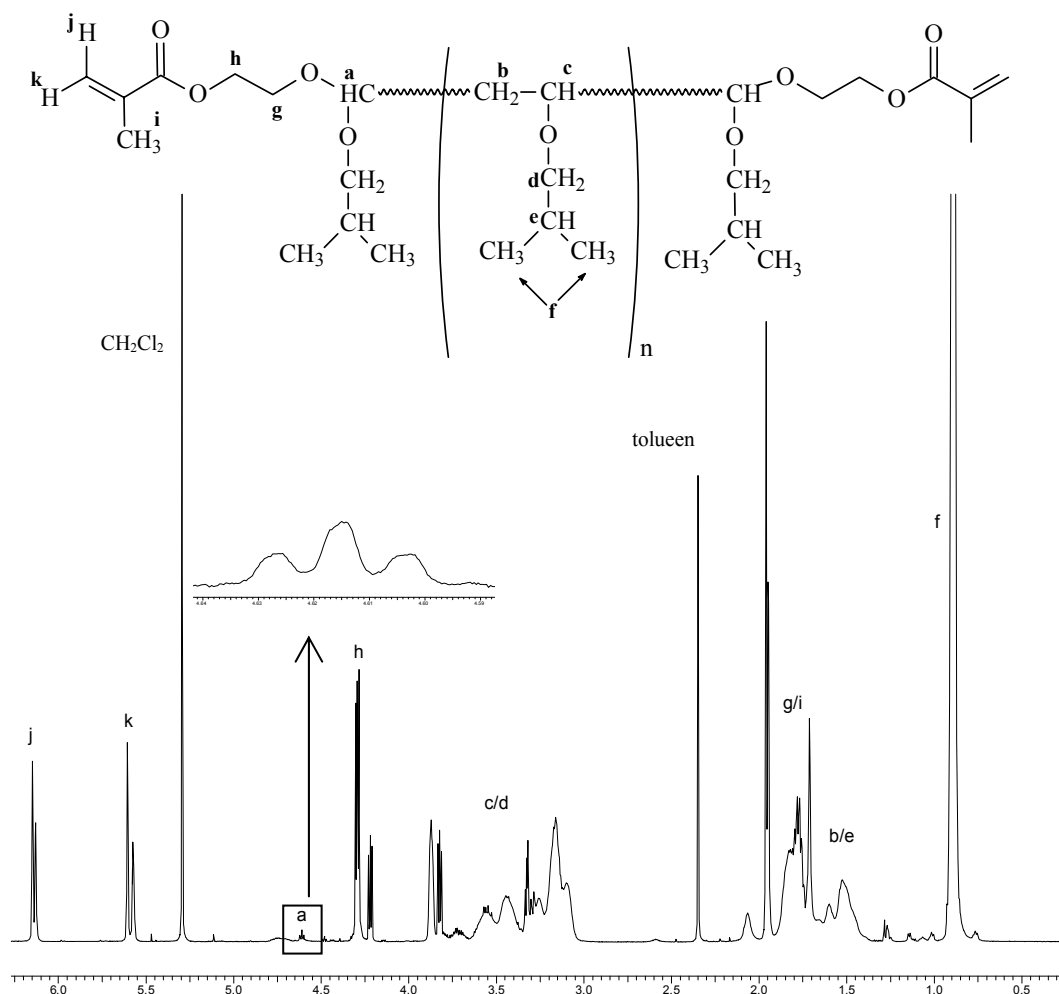


Figuur 3.20: mogelijke reacties tussen AlR_3 en water of HI

Voor de karakterisatie van de BMM's werd opnieuw gebruik gemaakt van ^1H -NMR en GPC.

Figuur 3.21 geeft het ^1H -NMR spectrum van een PIBVE-BMM.

Het moleculaire gewicht van de PIBVE-BMM's werd bepaald a.h.v. de verhouding van het signaal te wijten aan het acetalproton (bij 4.6 ppm) t.o.v. een signaal van de polymeerprotonen (bvb. bij 0.9 ppm). De moleculaire gewichten die op die manier werden berekend zijn in goede overeenstemming met de moleculaire gewichten die bekomen werden uit GPC-analyse.



Figuur 3.21 : ^1H -NMR-spectrum van PIBVE₆₀₀₀-bismethacrylaat in CDCl_3

Tabel 3.3 geeft een overzicht van enkele PIBVE-BMM's die verder in dit werk zullen gebruikt worden. Uit deze tabel blijkt dat de eindgroepfunctionalisatie niet kwantitatief gebeurde (<2). Dit wijst erop dat transferreacties niet volledig konden uitgesloten worden.

Tabel 3.3: Overzicht van enkele PIBVE-BMM's: M_n , polydispersiteiten en eindgroepfunctionaliteiten.

Naam	M_n NMR ^(a)	M_n GPC ^(b)	PD ^(c)	F
PIBVE ₄₀₀₀	4420	3870	1.16	1.75
PIBVE ₅₀₀₀	4870	5300	1.15	1.81
PIBVE ₆₀₀₀	6030	6630	1.18	1.81
PIBVE ₁₂₀₀₀	10330	11900	1.10	1.88

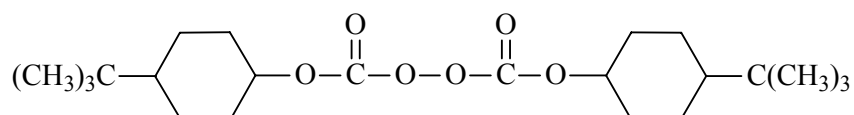
(a) Bepaling van M_n a.h.v. ^1H -NMR gebeurt door de relatieve verhouding van signaal bij 4.6 ppm t.o.v. het signaal van de isopropylgroepen bij 0.9 ppm

(b) GPC met CHCl_3 als eluens, gemeten t.o.v. polystyreenstandaarden.

(c) dispersiteit = M_w/M_n

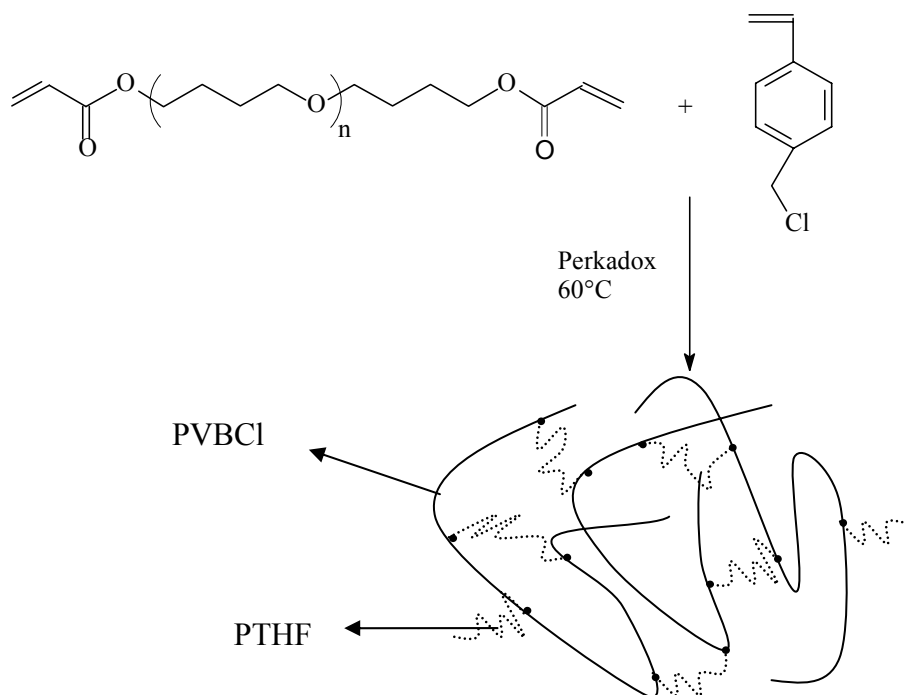
3.3 Synthese functionele gesegmenteerde polymeernetwerken

De FSPN's werden bekomen door radicalaire copolymerisatie van een BMM met een tweede vinylmonomeer. In eerste instantie werd voor elk koppel gezocht naar de optimale omstandigheden (initiator, temperatuur,...) om een hoge conversie voor de copolymerisatie te bekomen. Over het algemeen werden de beste resultaten bekomen wanneer de synthese van de netwerken gebeurt met de thermische radicaalinitiator Perkadox (bis(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonaat) als initiator (fig. 3.22), bij een temperatuur van 60°C. De polymerisaties werden meestal uitgevoerd tussen twee glasplaten, van elkaar gescheiden door een siliconenspacer van 1 mm.



Figuur 3.22: De thermische initiator Perkadox

Naast de aard van de componenten, werden ook de verhoudingen van de twee componenten t.o.v. elkaar en het moleculair gewicht van het BMM gevarieerd. Op die manier werden netwerken gemaakt die verschillen wat betreft hun hydrofiel/hydrofoob balans en hun vernettingsdichtheden. De verhoudingen van de twee componenten werden algemeen als volgt gevarieerd: 25/75, 50/50 en 60/40 in wt% BMM / co-monomeer.



Figuur 3.23: Synthese van gesegmenteerd polymereennetwerk bestaande uit PTHF en PVBCI.

De synthese van SPN's met PTHF of PEO als BMM vormde in het algemeen geen probleem. Synthese van de netwerken met PIBVE als BMM daarentegen bleek minder evident. Bij de copolymerisatie van het PIBVE-BMM met VBCl werd er immers geen vernetting vastgesteld. Eerder werd nochtans al beschreven dat de copolymerisatie van PIBVE met St wel goed doorgaat. Om toch een netwerk te bekomen waarin PIBVE gecombineerd wordt met PVBCI, werd daarom de copolymerisatie van het ternair mengsel PIBVE, St en VBCl uitgevoerd. Ook de synthese van netwerken waarin PIBVE wordt gecombineerd met HEMA bleek niet mogelijk. Dit is vermoedelijk te wijten aan het feit dat beide componenten onmengbaar zijn en tijdens de copolymerisatie twee fasen vormen. Verschillende solventen werden geprobeerd om dit probleem op te lossen, dit zonder succes.

De verder gebruikte benamingen van de gesegmenteerde netwerken op basis van PTHF en PEO, worden uitgelegd aan de hand van volgend voorbeeld:

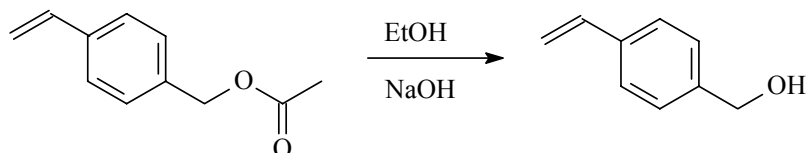
PTHF₆₀₀₀/PVBCI 25/75: gesegmenteerd netwerk, gesynthetiseerd uit een mengsel bestaande uit 25 w% PTHF-BMM met M_n gelijk aan 6000 en 75 w% VBCI.

De benamingen voor de gesegmenteerde netwerken op basis van PIBVE zijn analoog en worden uitgelegd a.h.v. volgend voorbeeld: PIBVE₆₆₀₀/PVBCI/PSt 50/15/30: gesegmenteerd netwerk, gesynthetiseerd uit een mengsel bestaande uit 50 w% PIBVE-BMM met M_n gelijk

aan 6600 en 50 w% PVBCl-PSt-mengsel. Dit laatste mengsel bestaat voor 30w% uit PVBCl en 70w% PSt, wat in het totale netwerkmengsel staat voor 15 w% PVBCl en 35 w% PSt.

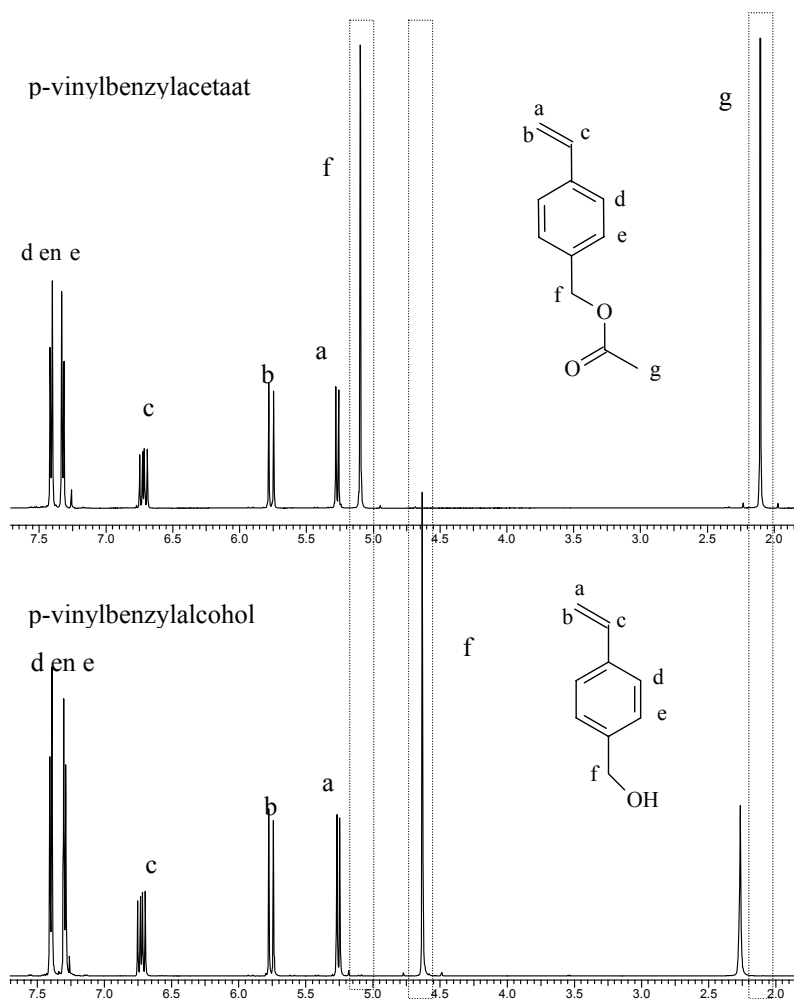
Synthese p-vinylbenzylalcohol (VBA)

VBCl en HEMA zijn commercieel beschikbaar. Het monomeer VBA daarentegen werd gesynthetiseerd uit het commercieel beschikbare p-vinylbenzylacetaat⁸³. Figuur 3.24 geeft het reactieschema voor deze reactie weer:



Figuur 3.24: Reactieschema voor de synthese van p-vinylbenzylalcohol uit p-vinylbenzylacetaat

Het bekomen VBA werd gekarakteriseerd a.h.v IR en NMR (figuur 3.25).



Figuur 3.25: NMR-spectra van p-vinylbenzylacetaat en p-vinylbenzylalcohol.

3.4 Karakterisatie van de SPN's

3.4.1 Oplosbare fractie en samenstelling

Om het succes van de copolymerisatie van BMM en comonomeer te verifiëren, werd elk netwerk onderworpen aan een extractie in een solvent waarin beide componenten goed oplossen, nl. CH_2Cl_2 . Bovendien wordt het netwerk door deze extractie ontdaan van eventueel ongereageerd monomeer of lineair homopolymeer. Als de oplosbare fractie, die bij deze extractie bepaald wordt, kleiner is dan 10 w%, wordt in dit werk aangenomen dat er een goede copolymerisatie was tussen de vernetter en het vinylmonomeer. Tabel 3.4 geeft een overzicht van de aangemaakte netwerken met PTHF of PEO als vernetter, hun oplosbare fracties en de knooppuntsdichtheid⁸⁴. Deze laatste geeft het aantal knooppunten in het netwerk per massa-eenheid weer en geeft dus bijgevolg een idee van de vernettingsdichtheid van de netwerken, wat vooral belangrijk is wat betreft de zwelgraad van de netwerken.

Ook de functionaliteiten van de SPN's worden in de tabel vermeld. Deze liggen tussen 2.6 en 5.8 mmol Cl- of OH-groepen/g netwerk, wat in vergelijking met commerciële dragers zoals bvb. TentaGel (0.3 mmol/g), ArgoGel (0.5 mmol/g) en JandaJel (0.45-1 mmol/g) opvallend hoog is.

Tabel 3.4: Overzicht van de aangemaakte SPN's op basis van PTHF of PEO: oplosbare fractie, reële samenstelling, de functionaliteit en knooppuntsdichtheid

Naam SPN	O.F. ^(a) (%)	Experimentele samenstelling ^(b)	F ^(d)	Knooppuntsdichtheid ^(c) (10 ⁴ mol/g)
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75	9.0	32/68	4.5	0.8
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 50/50	8.5		3.3	1.7
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 60/40	6.5		2.6	2.0
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 25/75	5.9		4.9	1.4
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 50/50	5.1	53/47	3.1	2.7
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 60/40	4.8		2.6	3.2
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 25/75	4.5	28/72	4.7	2.5
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 50/50	4.3	56/44	2.9	5.0
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 60/40	3.2	63/37	2.4	6.0
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 25/75	6.7		5.8	0.8
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 50/50	4.9		3.9	1.7
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 60/40	1.9		3.1	2.0
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 25/75	4.2		5.8	2.5
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 50/50	3.3		3.9	5.0
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 60/40	3.2		3.1	6.0
PTHF ₆₀₀₀ /PVBA 25/75	0.5		5.6	0.8
PTHF ₃₇₀₀ /PVBA 25/75	1.8		5.6	1.4
PTHF ₃₇₀₀ /PVBA 60/40	2.0		2.9	3.2
PEO ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75	8.6	32/68	4.5	0.8
PEO ₆₀₀₀ /PVBCl 50/50	6.4		3.3	1.7
PEO ₆₀₀₀ /PVBCl 60/40	7.6		2.6	2.0
PEO ₁₅₀₀ /PVBCl 25/75	5.2	30/70	4.6	3.3
PEO ₁₅₀₀ /PVBCl 50/50	4.3		3.3	6.7
PEO ₁₅₀₀ /PVBCl 60/40	3.4	62/38	2.5	8.0
PEO ₁₅₀₀ /PHEMA 25/75	4.7		5.8	3.3
PEO ₁₅₀₀ /PHEMA 50/50	3.5		3.9	6.7
PEO ₁₅₀₀ /PHEMA 60/40	1.8		3.1	8.0

^(a) O.F. bepaald in THF of CH₂Cl₂, O.F.= ((w vóór extractie – w na extractie)/ w vóór extractie) * 100

^(b) Bepaald a.h.v. E.A. Kon enkel bepaald worden voor de VBCl-netwerken via Cl/O-verhouding

^(c) Berekend aannemend dat alle BMM in het netwerk opgenomen werd⁸⁴, $\gamma_c = (2 w_{BMM}) / M_n$, waarbij w_{BMM} de gewichtsfractie BMM in de netwerken is. $[\gamma_c] = \text{mol/g}$

^(d) Functionaliteit (mmol Cl- of OH-groepen/g netwerk). Voor de netwerken waarvan de experimentele samenstelling niet aan de hand van E.A. bepaald werd, werd de functionaliteit berekend, ervan uitgaande dat de samenstelling van de SPN gelijk is aan die van het oorspronkelijke BMM-monomer-mengsel.

De oplosbare fracties van de netwerken zijn over het algemeen lager dan 10w%, wat wijst op een goede copolymerisatie van de BMM's met VBCI, VBA of HEMA.

Uit de tabel kan opgemaakt worden dat de samenstelling van het netwerk en het moleculaire gewicht van de BMM's invloed hebben op de oplosbare fractie. Over het algemeen daalt de oplosbare fractie naarmate er meer BMM in de netwerken zit. Dit lijkt logisch, aangezien een grotere hoeveelheid BMM kan leiden tot een betere vernetting van de netwerken. Uit de tabel kan ook gehaald worden dat de oplosbare fractie stijgt naarmate het moleculair gewicht van die vernetter hoger is. Dit kan verklaard worden door het feit dat, naarmate een polymeerketen langer is, de eindgroepenconcentratie afneemt en de sterische hindering toeneemt^{85,86}, zodat de copolymerisatie bemoeilijkt wordt.

Door de lage oplosbare fracties van de netwerken kon verwacht worden dat hun samenstelling deze van het oorspronkelijke reactiemengsel benadert. Dit werd bevestigd door het bepalen van de samenstelling van sommige SPN's na extractie aan de hand van elementaire analyse (EA).

De netwerken met PIBVE als BMM leverden, zoals eerder vermeld, meer problemen op. In tabel 3.5 wordt een overzicht gegeven van deze SPN's met hun eigenschappen.

Tabel 3.5: Overzicht van de aangemaakte netwerken op basis van PIBVE, hun oplosbare fractie, en knooppuntsdichtheid.

Naam netwerk	w%VBCI/w%St	O.F. ^(a) (%)	Knooppuntsdichtheid ^(b) (10 ⁴ mol/g)
PIBVE ₅₀₀₀ /PVBCI/PS 60/12/28	30/70	17	2.4
PIBVE ₅₀₀₀ /PVBCI/PS 50/15/35	30/70	16	2.0
PIBVE ₅₀₀₀ /PVBCI/PS 25/23/52	30/70	n.b.	1.0
PIBVE ₆₀₀₀ /PVBCI/PS 50/25/25	50/50	14	1.7
PIBVE ₆₀₀₀ /PVBCI/PS 50/15/35	30/70	13	1.7
PIBVE ₆₀₀₀ /PVBCI/PS 50/13/37	25/75	16	1.7
PIBVE ₆₀₀₀ /PVBCI/PS 50/8/42	15/85	15	1.7
PIBVE ₁₂₀₀₀ /PVBCI/PS 50/15/35	30/70	22	0.8

^(a) O.F. bepaald in CH₂Cl₂, O.F.= ((w vóór extractie – w na extractie)/ w vóór extractie) * 100

^(b) Berekend aannemend dat alle BMM in het netwerk opgenomen werd⁸⁴

In tegenstelling tot bij de PTHF- en de PEO-netwerken, ligt de oplosbare fractie van deze netwerken boven 10w%. Dit wijst dus op een minder geslaagde copolymerisatie tussen de PIBVE-BMM's en de vinylmonomeren.

Uit ¹H-NMR analyses van de oplosbare fracties, bleek dat deze voornamelijk bestaat uit ongereageerd PIBVE en bijna geen ongereageerd St of VBCl. Er moet dan ook besloten worden dat de reële gewichtsfractie aan PIBVE in de netwerken beduidend lager zal zijn dan de fractie in het reactiemengsel vóór copolymerisatie.

De netwerken zijn op het eerste zicht ook duidelijk minder stevig dan de netwerken met PTHF of PEO als BMM.

3.4.2 Zwelgedrag

Het bepalen van het zwelgedrag van de gesegmenteerde netwerken in verschillende solventen is belangrijk met het oog op het uiteindelijke doel van de gesegmenteerde netwerken: het gebruik als drager voor katalysatoren. Het uitvoeren van katalytische reacties met katalysatoren die zijn vastgehecht aan een drager, wordt vaak bemoeilijkt door diffusieproblemen.^{87,88} Zoals reeds eerder werd aangehaald kan een goede zwelling van de drager in het reactiesolvent de toegankelijkheid van de katalysatoren vergemakkelijken.

De zwelproeven in verschillende solventen geven een beeld van de zwelgraden in verschillende solventen, de hydrofiel/hydrofoob balans en de vernettingsdichtheid van de SPN's.

Als solventen werd gekozen voor toluen, CH₂Cl₂, THF, aceton, methanol en water. De zwelmetingen werden gedaan bij kamertemperatuur, in functie van de tijd. De uiteindelijke evenwichtszwelgraad (S) werd over het algemeen bekomen na 4 uur.

De zwelgraad werd berekend a.h.v. volgende formule:

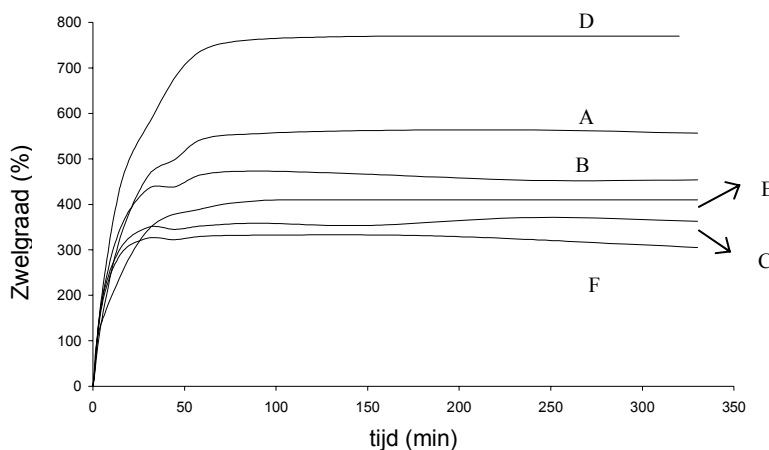
$$S = ((w_t - w_b) * 100) / w_b / \rho \quad (\text{eq. 3.4})$$

(w_t= gewicht op tijdstip t, w_o is begingewicht, ρ= dichtheid solvent)

3.4.2.a SPN's op basis van PTHF:

De netwerken die bestaan uit PTHF en PVBCl zwellen het best in toluen (tot 590%), CH₂Cl₂ (tot 560%) en in THF (tot 580%), ze zwellen minder in aceton (tot 175%) en weinig of niet in methanol (tot 15%) en water (3%)

Zoals verwacht, vertonen de PTHF-PVBCl-netwerken een klassiek zwelgedrag van een copolymeer waarin alle segmenten op een gelijke manier zwellen: de zwelgraad is duidelijk verwant met de knooppuntsdichtheid van de netwerken. Figuur 3.26 geeft een overzicht van het zwelgedrag bij PTHF/PVBCl-netwerken met verschillende samenstellingen in CH_2Cl_2 .



Figuur 3.26: Zwelgraad van PTHF/PVBCl netwerken in CH_2Cl_2 bij 20°C:

A: PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75	B: PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 50/50
C: PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 60/40	D: PTHF ₆₆₀₀ /PVBCl 25/75
E: PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 25/75	F: PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 25/75

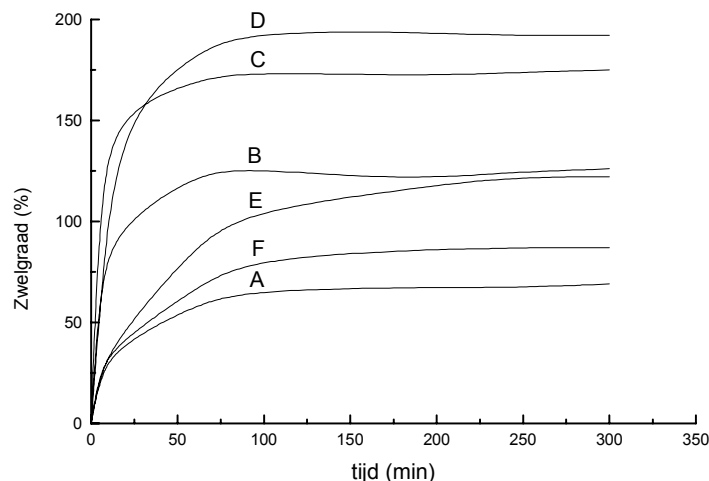
Naarmate het netwerk minder BMM bevat en het molecuulair gewicht van het BMM stijgt, neemt de zwelgraad toe, aangezien in beide gevallen de knooppuntsdichtheid daalt.

De netwerken die uit PTHF en PHEMA bestaan zwellen opmerkelijk minder dan de netwerken met PVBCl als comonomer. Ze zwellen best in THF (tot 190%), iets minder in CH_2Cl_2 (tot 175%), toluen (tot 150%) en methanol (120%) en relatief weinig in aceton (90%) en water (50%).

In tegenstelling tot de PTHF/PVBCl-netwerken, vertonen de PTHF/PHEMA-netwerken geen klassiek zwelgedrag. In CH_2Cl_2 en THF wordt waargenomen dat een toenemende hoeveelheid van het BMM PTHF leidt tot een stijgende zwelgraad. Dit kan toegeschreven worden aan het feit dat (zoals later uit de morfologiekarakterisatie zal blijken) de netwerken bestaande uit PTHF en PHEMA een tweefasen-morfologie vertonen. Dit impliceert de aanwezigheid van PTHF-domeinen. Aangezien PTHF meer zwelt in CH_2Cl_2 of THF dan PHEMA, heeft een grotere fractie PTHF-domeinen een hogere zwelgraad in die solventen tot gevolg.

Voor methanol wordt een omgekeerd zwelgedrag vertoond: hoe minder PTHF-BMM (en dus hoe meer PHEMA), hoe groter de zwelgraad in methanol. Ook dit zwelgedrag kan verklaard worden door de tweefasen-morfologie: methanol is een goed solvent voor PHEMA.

Figuur 3.27 geeft een overzicht van het zwelgedrag bij PTHF/PHEMA-netwerken met verschillende samenstellingen in CH_2Cl_2 , THF en methanol.



Figuur 3.27: Zwelgraad van PTHF/PHEMA netwerken in CH_2Cl_2 , THF en methanol

A: PTHF₆₆₀₀/HEMA 25/75 in CH_2Cl_2 B: PTHF₆₆₀₀/HEMA 50/50 in CH_2Cl_2
 C: PTHF₆₆₀₀/HEMA 60/40 in CH_2Cl_2 D: PTHF₆₆₀₀/HEMA 60/40 in THF
 E: PTHF₆₆₀₀/HEMA 25/75 in methanol F: PTHF₆₆₀₀/HEMA 60/40 in methanol

De netwerken op basis van PTHF en PVBA vertonen hetzelfde, niet klassieke, zwelgedrag als de netwerken op basis van PTHF en PHEMA. Ook hier kan de verklaring gevonden worden in de meer heterogene morfologie. Deze netwerken zwellen best in THF (tot 350%) en CH_2Cl_2 (tot 250%), matig tot weinig in toluen (tot 150%) en methanol (tot 70%) en niet in water.

3.4.2.b SPN's op basis van PIBVE

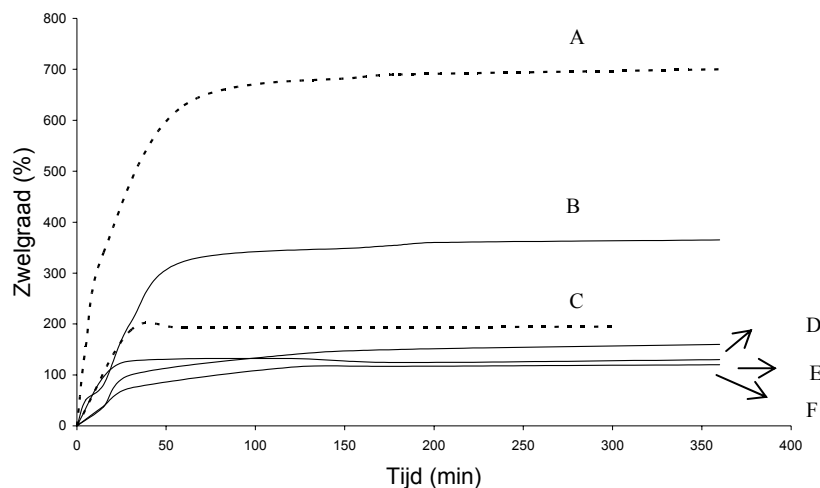
De netwerken bestaande uit het hydrofobe PIBVE enerzijds en St en VBCI anderzijds blijken zeer goed te zwellen in apolaire solventen zoals toluen (tot 1200%) en CH_2Cl_2 (tot 1100%).

De zwelgraad in polaire solventen zoals methanol en water is quasi nihil.

Ook bij deze netwerken kon worden vastgesteld dat er een invloed is van de vernettingsdichtheid op de zwelgraad. Afname van de hoeveelheid BMM in het netwerk en toename van het moleculair gewicht van het BMM resulteren in hogere zwelgraden. De gewichtsverhouding VBCI/styreen heeft weinig invloed op de zwelgraad.

3.4.2.c SPN's op basis van PEO

De netwerken bestaande uit het hydrofiele PEO en het hydrofobe PVBCl vertonen de grootste zwelgraad in THF (265%) en CH_2Cl_2 (tot 250%), een matige zwelgraad in toluen (tot 150%) en een kleine zwelgraad in methanol (tot 50%) en H_2O (tot 50%).



Figuur 3.28: Zwelgraad van PEO/PVBCl-netwerken in CH_2Cl_2 en toluen bij 20°C.

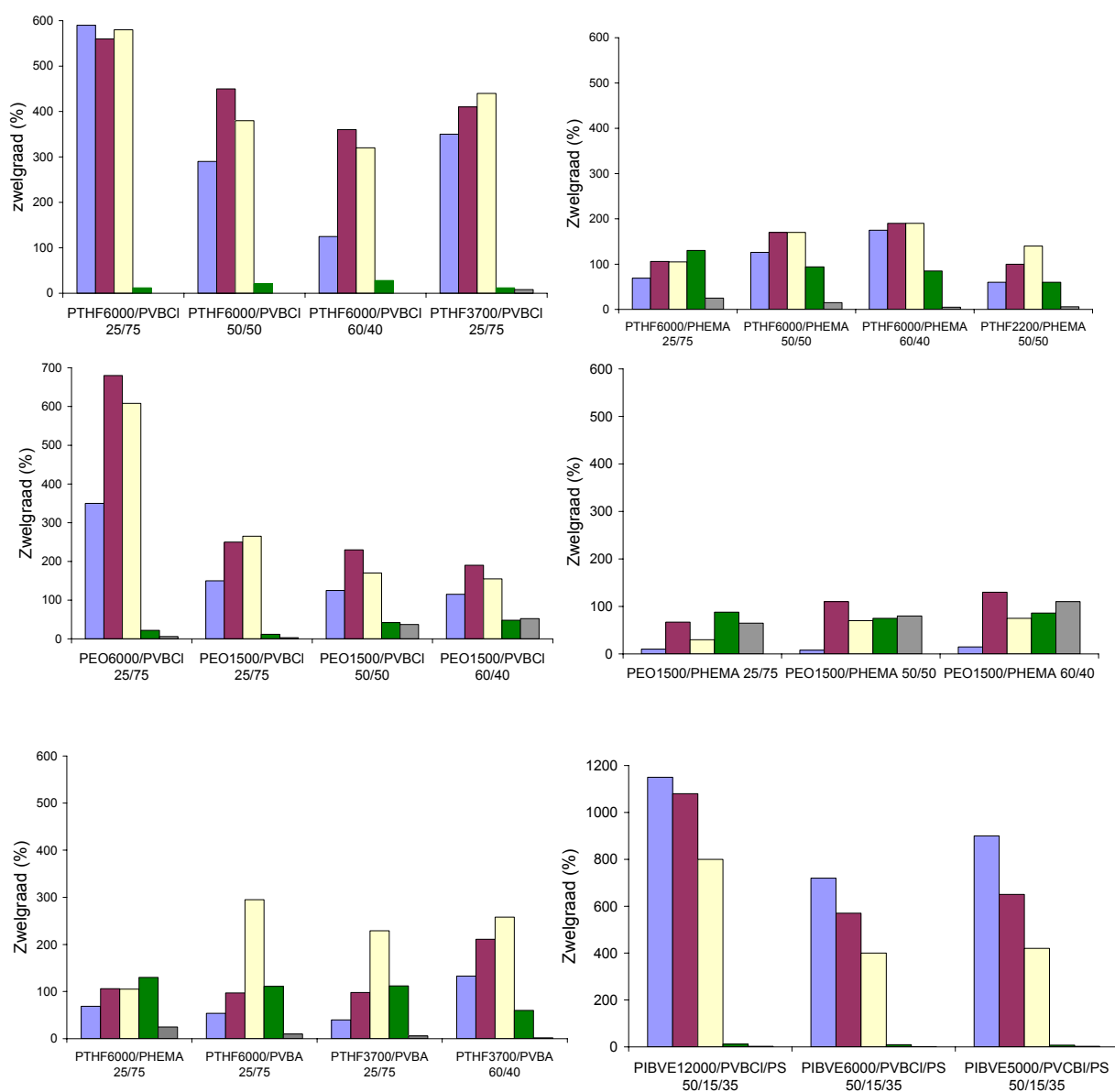
A: PEO₆₀₀₀/PVBCl 25/75 in CH_2Cl_2 B: PEO₆₀₀₀/PVBCl 25/75 in toluen
 C: PEO₁₅₀₀/PVBCl 60/40 in CH_2Cl_2 D: PEO₁₅₀₀/PVBCl 25/75 in toluen
 E: PEO₁₅₀₀/PVBCl 50/50 in toluen F: PEO₁₅₀₀/PVBCl 60/40 in toluen

Uit figuur 3.28 kan opgemaakt worden dat ook de PEO/PVBCl-netwerken een klassiek zwelgedrag vertonen: de zwelgraad hangt nauw samen met de knooppuntsdichtheid.

De netwerken bestaande uit het hydrofiele PEO en het hydrofiele PHEMA vertonen de grootste zwelgraden in CH_2Cl_2 (tot 130%) en water (tot 120%), iets minder grote zwelgraden in methanol (tot 90%) en THF (tot 75%) en quasi nihil in toluen.

3.4.2.d Vergelijking van de zwelgraden voor alle SPN's

De keuze van de netwerken als drager zal o.a. gebeuren op basis van hun zwelgedrag in een bepaald solvent. Figuur 3.29 geeft een overzicht van de evenwichtszwelgraden van enkele representatieve netwerken in verschillende solventen.



Figuur 3.29: Overzicht van de evenwichtszwelgraden van verschillende SPN's in toluen (blauw), dichloormethaan (paars), THF (geel), methanol (groen) en water (grijs).

3.4.3 Morfologie van de SPN's

De morfologie van een drager kan van belang zijn, aangezien deze bepaalt of een katalysator homogeen verspreid over het netwerk of gegroepeerd in domeinen voorkomt.

Algemeen kan gesteld worden dat de eigenschappen van SPN's nauw samenhangen met de graad van homogeniteit. De morfologie van polymeermaterialen wordt vooral bepaald door twee factoren: de mengbaarheid van de verschillende componenten en de aanwezigheid van een chemische binding tussen die verschillende componenten. Door chemische vernetting van onderling oorspronkelijk onmengbare polymeerketens wordt toch een zekere mate van geforceerde mengbaarheid bekomen. De graad van homogeniteit in een gesegmenteerd netwerk werd reeds bestudeerd aan de hand van verschillende methoden, gaande van microscopie, vaste stof ^{13}C NMR, DSC tot DMA en AFM.^{86,89,90,91}

Voor de bepaling van de morfologie van de netwerken die in dit werk aan bod komen, werd gebruik gemaakt van Dynamische Mechanische Thermische Analyse (DMTA) en Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC).

3.4.3.a DMTA

Inleiding

Via de DMTA-techniek kunnen de dynamische viscoëlastische eigenschappen van een polymeer bepaald worden door het aanleggen van een sinusoïdale spanning.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{eq. 3.5})$$

waarbij σ_0 = amplitude en ω = frequentie

Bij een perfect elastisch materiaal resulteert deze aangelegde spanning in een vervorming (ϵ), exact in fase met de opgelegde spanning. ($\delta = 0^\circ$)

Bij een zuiver visceus materiaal resulteert deze spanning in een vervorming (ϵ) die 90° achterligt op de opgelegde spanning. De vervorming en spanning zijn m.a.w. uit fase. ($\delta = 90^\circ$)

Omdat polymeren noch perfect elastisch, noch zuiver visceus zijn, maar viscoëlastisch, reageren zij op een aangelegde spanning met een vervorming die met een faseverschil tussen 0° en 90° achterligt op de spanning ($0^\circ < \delta < 90^\circ$).

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{eq. 3.6})$$

Door de spanning te ontbinden in een component die respectievelijk in en uit fase is met de vervorming, kan een opslagmodulus (E') en een verliesmodulus (E'') gedefinieerd worden.

Algemeen wordt een dynamische modulus gedefinieerd als de verhouding van de spanning tot de vervorming.

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (\text{eq. 3.7})$$

De opslagmodulus is een maat voor het elastische gedeelte van het materiaal en is evenredig met de hoeveelheid energie die per cyclus wordt opgeslagen. De verliesmodulus daarentegen geeft het visceuze deel weer van het materiaal en komt overeen met de energie die per cyclus als warmte verloren gaat.

De moduli worden als volgt weergegeven:

$$E' = (\sigma' / \varepsilon_0) = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad (\text{eq. 3.8})$$

$$E'' = (\sigma'' / \varepsilon_0) = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad (\text{eq. 3.9})$$

De viscoëlastische eigenschappen van een polymeer worden in een DMTA-analyse vaak uitgedrukt aan de hand van de verliesfactor $\tan \delta$. Deze geeft de verhouding van de verliesmodulus tot de opslagmodulus weer, of m.a.w. de verhouding van de energie die verloren gaat per cyclus tot de energie die opgeslagen wordt per cyclus.

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (\text{eq. 3.10})$$

Ter hoogte van de glastransitieovergang T_g van een polymeer, veroorzaakt de toename in bewegingsvrijheid in het materiaal een plotse afname in $\log E'$ en een maximum in $\log E''$ en $\tan \delta$.

De graad van fase-separatie in multicomponent polymeermaterialen kan worden aangetoond via de bepaling van de viscoëlastische eigenschappen m.b.v. DMTA, waarbij de evolutie van $\tan \delta$ i.f.v. de temperatuur bestudeerd wordt. Wanneer een multicomponent polymeersysteem heterogeen is opgebouwd, worden in DMTA-analyse twee maxima waargenomen. Als deze maxima zich bevinden ter hoogte van de glastransitietemperaturen (T_g) van de verschillende

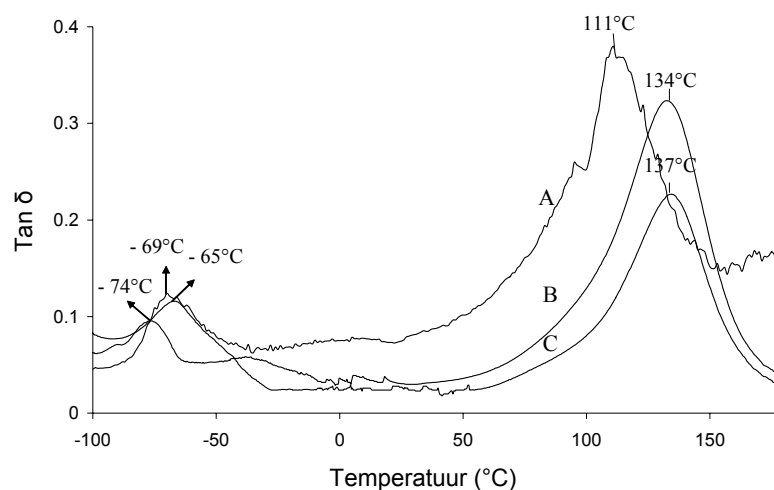
componenten, gaat het om een volledig fasegesepareerd systeem. Als deze twee maxima meer naar elkaar geschoven zijn, dan gaat het om een materiaal dat opgebouwd is uit twee verschillende mengfasen.

Indien het polymeersysteem echter een compatibiliteit vertoont op een schaal kleiner dan ongeveer 20 nm, wordt slechts één mengT_g waargenomen die tussen de T_g's van de twee afzonderlijke componenten ligt.

Karakterisatie van de SPN's aan de hand van DMTA

De DMTA-metingen van de PTHF-bevattende SPN's tonen aan dat in de vernette materialen bestaande uit PTHF (T_g = -86°C) en PVBCI (T_g = 110°C), beide componenten duidelijk meer compatibel zijn dan in de netwerken met PTHF en PHEMA (T_g = 85°C) (figuren 3.31 en 3.30).

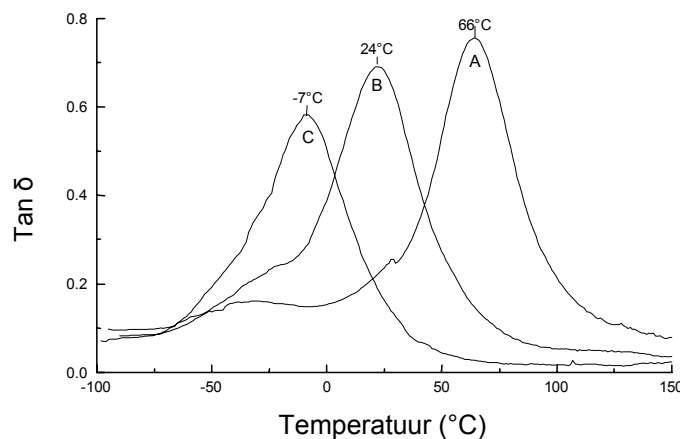
Bij de SPN's met PTHF en PHEMA zijn er twee maxima te zien in de tanδ-T curve, wat wijst op twee verschillende fasen in de netwerken. De twee maxima benaderen de T_g's van beide componenten. De T_g van PTHF blijkt voor alle netwerken gelijk te blijven, onafhankelijk van de fractie PTHF. Het tweede signaal, afkomstig van de PHEMA-fase, is minder constant. Het moleculaire gewicht van het BMM bleek weinig invloed te hebben op de vorm en positie van de transitie signalen.



Figuur 3.30: Tanδ-T curves van netwerken die bestaan uit PTHF en PHEMA (Freq.: 1Hz, opwarmsnelheid: 3°C/min):

- A: PTHF₆₀₀₀/HEMA 25/75
- B: PTHF₆₀₀₀/HEMA 50/50
- C: PTHF₆₀₀₀/HEMA 60/40

Bij de PTHF-PVBCl netwerken is er slechts 1 breed maximum te zien in de $\tan\delta$ -T curve, wat wijst op een meer homogene fasemorfologie. Vergelijking van netwerken met verschillende samenstellingen, leert ons dat de mengT_g daalt, naarmate de hoeveelheid PTHF stijgt. De PTHF-ketens treden m.a.w. op als weekmaker voor de meer rigide PVBCl-ketens.



Figuur 3.31: $\tan\delta$ -T curves van netwerken die bestaan uit PTHF en PVBCl (Freq.: 1Hz, opwarmingsnelheid: 3°C/min)

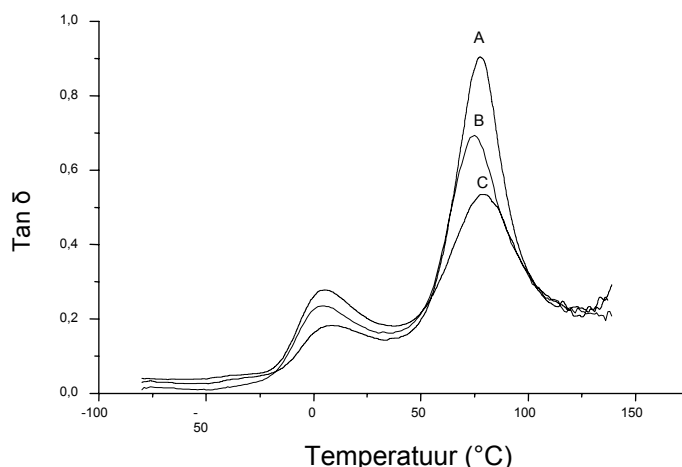
A: PTHF₆₀₀₀/VBCl 25/75

B: PTHF₆₀₀₀/VBCl 50/50

C: PTHF₆₀₀₀/VBCl 60/40

Ook voor deze SPN's bleek het molecuulair gewicht geen invloed te hebben op de ligging van de transitie's.

In de DMTA-curven van de netwerken bestaande uit PIBVE en PVBCl worden eveneens twee maxima waargenomen: één van PIBVE (T_g = -19°C) en één van PVBCl/PSt bij hogere temperaturen. Dit wijst op een heterogene fasemorfologie met PIBVE-rijke en PVBCl-rijke gebieden. Merk op dat T_g's, gehaald uit de $\tan\delta$ -T-curves die werden opgenomen met DMTA, over het algemeen hoger liggen dan de, vaak aan de hand van DSC bepaalde, T_g's die in de literatuur gevonden kunnen worden.



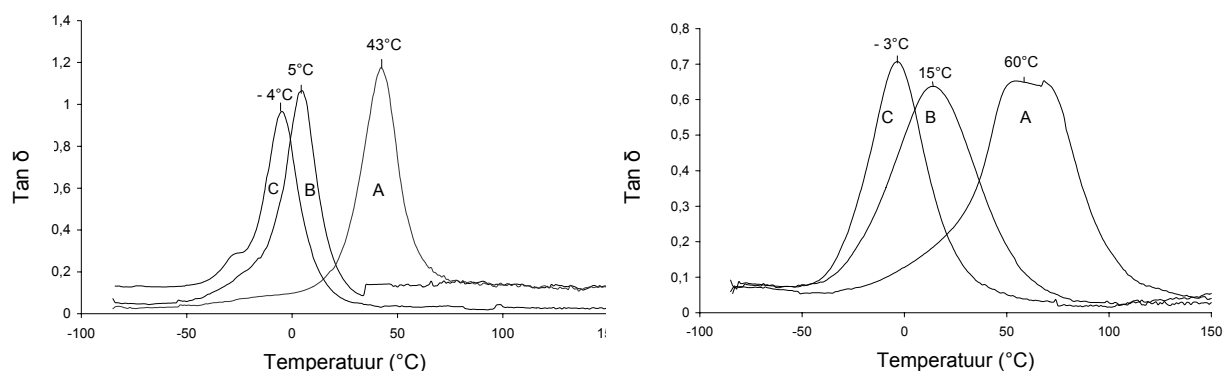
Figuur 3.32: Tan δ -T curves van netwerken die bestaan uit PIBVE en PVBCl en PSt (Freq.:1Hz, opwarmingssnelheid:3°C/min):

A: PIBVE₆₀₀₀/PVBCl/PS 50/13/37

B: PIBVE₆₀₀₀/PVBCl/PS 50/25/25

C: PIBVE₆₀₀₀/PVBCl/PS 50/8/42

Ook de morfologie van de PEO-bevattende netwerken werd onderzocht. Zowel de netwerken met PEO en PVBCl als de netwerken met PEO en PHEMA vertonen slechts één transitie. Uit de breedte van de signalen kan echter besloten worden dat de netwerken bestaande uit PEO en PVBCl een meer homogene morfologie hebben dan deze bestaande uit PEO en PHEMA.



Figuren 3.33 a en b: Tan δ -T curves van SPN's die bestaan uit PEO en PVBCl (a) en PEO en PHEMA (b) (Freq.:1Hz, opwarmingssnelheid: 3°C/min):

A: PEO₁₅₀₀/PVBCl 25/75

B: PEO₁₅₀₀/PVBCl 50/50

C: PEO₁₅₀₀/PVBCl 60/40

A: PEO₁₅₀₀/PHEMA 25/75

B: PEO₁₅₀₀/PHEMA 50/50

C: PEO₁₅₀₀/PHEMA 60/40

3.4.3.b DSC

Inleiding

DSC is een krachtige techniek voor de bepaling van het thermische gedrag van polymeren zoals smelt- en kristallisatiefenomenen of glastransitietemperaturen. Aangezien zowel de graad van kristalliniteit als de smelttemperatuur een invloed kunnen hebben op de eigenschappen van een polymeernetwerk, wordt DSC in dit werk gebruikt voor de bepaling van de graad van kristalliniteit in netwerken met PTHF of PEO. Bovendien kan het al dan niet optreden van kristallisatie een idee geven over de morfologie van de netwerken.

Voor DSC worden een monster en een referentiestaal opgewarmd met een bepaalde snelheid. Tijdens de opwarming wordt het verschil in warmtetoevoer gemeten om het monster en de referentie met dezelfde snelheid op te warmen. Wanneer in het monster een smeltproces optreedt, moet hiervoor meer warmte worden toegevoegd om de temperatuur tussen referentie en monster gelijk te houden. Deze warmteflux wordt dan uitgezet t.o.v. de temperatuur.

Karakterisatie van de SPN's aan de hand van DSC

Lineair PTHF is een semi-kristallijn polymeer met een T_g van -86°C ⁹² en een smelttemperatuur variërend van 15°C tot 40°C , afhankelijk van het moleculaire gewicht⁹³. Eerder werd al aangetoond dat door incorporatie van kristallijne polymeersegmenten in SPN's, de kristallisatie onderdrukt wordt.⁶⁸ DSC werd in dit werk aangewend om na te gaan of het semi-kristallijn karakter van PTHF al dan niet behouden blijft na incorporatie in de gesegmenteerde netwerken. Voor de berekening van de kristallijne fractie PTHF in de SPN

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} \quad 100 \% \quad (\text{eq. 3.11})$$

wordt onderstaande formule gebruikt.

Waarin ΔH_m = smeltenthalpie per gram PTHF = $\Delta H^{\text{exp}} / w\% \text{ PTHF}$
 $\Delta H_m^{100\%}$ = smeltenthalpie per gram voor 100% kristallijn PTHF (222 J/g)⁹⁴

Tabel 3.6 geeft een overzicht van de eigenschappen, bekomen uit DSC-metingen van de PTHF-bevattende SPN's.

Tabel 3.6: DSC analyses van lineair PTHF en een aantal PTHF-bevattende SPN's. De analyses gebeuren bij opwarming van -105°C tot 150°C met een opwarmingnelheid van 10°C/min.

	Smelttemperatuur (°C) (onset)	ΔH_m (J/g PTHF)	% kristallijn PTHF (χ_c)
PTHF ₂₂₀₀	30	81	37
PTHF ₃₇₀₀	32	86	38
PTHF ₆₀₀₀	28.5	82	37
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75	/	/	0
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 50/50	/	/	0
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 60/40	/	/	0
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 25/75	-6.5	2	1
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 50/50	0.5	31	14
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 60/40	9	43	20
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 25/75	/	/	0
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 50/50	/	/	0
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 60/40	/	/	0
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 25/75	/	/	0
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 50/50	-6	14	6
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 60/40	-4.5	22	10

Uit de DSC analyses blijkt dat voor het PTHF, geïncorporeerd in een SPN, in vergelijking met lineaire PTHF met hetzelfde moleculair gewicht, een drastische vermindering van kristalliniteit optreedt. Incorporatie in een PTHF/PVBCl netwerk leidt tot volledig verlies van het kristallijne karakter. Bij incorporatie in een PTHF/PHEMA netwerk daarentegen, behoudt het PTHF wel een deel van zijn kristallijn karakter. Dit is in overeenstemming met de twee-fasenmorfologie bij deze laatste type netwerken. Door het heterogeen karakter van deze SPN's vormen er zich zuivere PTHF-domeinen en kan het PTHF nog gedeeltelijk uitkristalliseren. De PTHF/PVBCl-netwerken daarentegen vertonen een meer homogene morfologie, waardoor het PTHF niet meer kan uitkristalliseren.

Voor de PTHF/PHEMA-netwerken geldt logischerwijze dan ook dat de kristalliniteit toeneemt met de gewichtsfractie PTHF (vanaf 25w% PTHF). Door incorporatie van het PTHF in de PTHF/PHEMA netwerken, vertoont het PTHF een aanzienlijk lagere T_m dan het lineaire PTHF. Bovendien daalt deze T_m verder, naarmate het PTHF-gehalte in de netwerken vermindert.

Uit tabel 3.7 blijkt ook dat zowel de T_m als de smeltwarmte (en dus kristalliniteit) afnemen met dalend moleculair gewicht van het BMM. De reden daarvoor is de grotere vernettingsdichtheid bij het gebruik van een BMM met lager moleculair gewicht. Introductie van knooppunten, en bijgevolg afnemende ketenmobiliteit, verhindert het kristallisatieproces in toenemende mate.^{95,96,97}

Ook PEO is een semi-kristallijn polymeer met een smeltpunt afhankelijk van het moleculair gewicht en de polydispersiteit. Dit wil zeggen dat ook hier een zekere graad van kristallisatie in de netwerken te verwachten zal zijn bij eventuele heterogeniteit. Het smeltpunt van PEO neemt toe met stijgend moleculair gewicht en wordt constant vanaf moleculair gewicht 6000 bij 65°C. De T_g van PEO is eveneens afhankelijk van het moleculair gewicht en varieert rond -60°C.⁶⁷ Voor de $\Delta H_m^{100\%}$ van PEO wordt een waarde van 205 J/g gegeven⁹⁸.

Voor de netwerken bestaande uit PEO en PVBCI werd geen kristalliniteit van PEO waargenomen. Zoals eerder door DMTA was aangetoond vertonen deze netwerken een homogene morfologie, waardoor het PEO niet kan kristalliseren.

Anderzijds vertoont PEO ook nauwelijks kristalliniteit in de SPN's met PHEMA. Dit kan toegeschreven worden aan het lage moleculaire gewicht (1500 g/mol) van de PEO-BMM's.

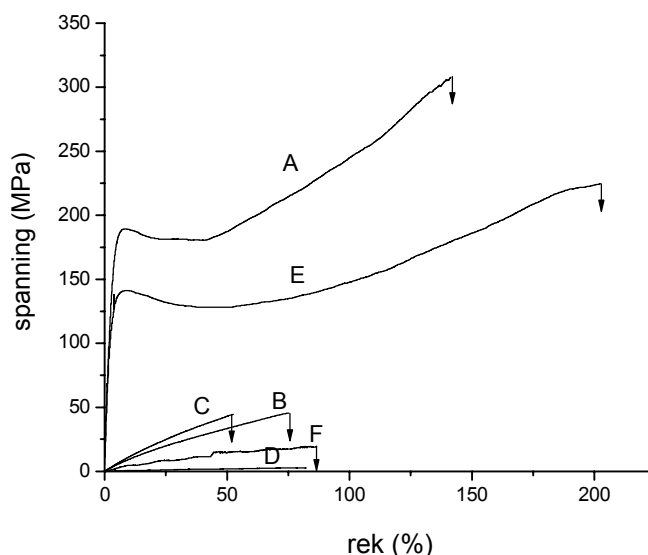
Tabel 3.7: DSC analyses van lineair PEO en een aantal PEO-netwerken. De analyses gebeuren bij opwarming van -100°C tot 150°C met een opwarmsnelheid van 10°C/min

	Smelttemperatuur (°C) (onset)	ΔH_m (J/g PEO)	% kristallijn PEO (χ_c)
PEO ₁₅₀₀	51.0	160	78
PEO ₆₀₀₀	56.5	159	77
PEO ₁₅₀₀ /PVBCI 60/40	48.0	0.6	0.3
PEO ₁₅₀₀ /PHEMA 60/40	45.5	0.8	0.4

3.4.4 Mechanische sterkte

Voor praktisch gebruik van de netwerken is het belangrijk dat de materialen mechanisch stevig genoeg zijn. De mechanische eigenschappen van de netwerken werden nagegaan d.m.v. trek-rek-proeven. Hiervoor werden haltervormige stukjes netwerk met een lengte van 50 mm uitgerokken met een constante reksnelheid van 10 mm/min, bij kamertemperatuur.

In figuur 3.34 zijn er enkele voorbeelden gegeven van spanning-elongatie curven van de netwerken met PTHF als BMM.



Figuur 3.34: Trek-rek-curves van de netwerken op basis van PTHF, opgenomen bij kamertemperatuur met een reksnelheid van 10mm per minuut:

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| A: PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 25/75 | D: PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 60/40 |
| B: PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 50/50 | E: PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 25/75 |
| C: PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 60/40 | F: PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 60/40 |

Voor de netwerken bestaande uit PTHF en PVBCl werd er waargenomen dat, bij kamertemperatuur, de netwerken met hoge VBCl-fractie een hoge E-modulus hebben en een ductiel breekpunt vertonen. Ze zijn harder en taaier dan de netwerken met hoog PTHF-gehalte, zoals te verwachten uit de T_g-waarden van beide componenten.

Deze netwerken met een hoog PTHF-gehalte gedragen zich meer als elastomere materialen.

De invloed van de samenstelling van de netwerken en het moleculair gewicht van de vernetter wordt bevestigd als we de elasticiteitsmoduli bekijken. (Tabel 3.8)

De elasticiteitsmodulus daalt met stijgend moleculair gewicht van het BMM, wat logisch lijkt aangezien een hoger moleculair gewicht van het BMM een lagere knooppuntsdichtheid impliceert en er dus een kleinere spanning optreedt bij elongatie. Merk ook op dat naarmate het moleculaire gewicht van het BMM toeneemt, de breukrek ook toeneemt.

Tabel 3.8: Elasticiteitsmoduli en breukrek van enkele netwerken.^(a)

Netwerk	E(MPa) ^(b)	Breukrek (%) ^(c)	Soort breuk ^(d)
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCI 25/75	35.6	145	D
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCI 50/50	1.5	75	B
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCI 60/40	1.2	52	B
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCI 60/40	0.07	82	B
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCI 25/75	27	210	D
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCI 60/40	0.5	87	B
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 50/50	1.1	51	B
PIBVE ₅₀₀₀ /PVBCI/PS 50/25/25	2.4	17	D
PIBVE ₅₀₀₀ /PVBCI/PS 50/15/35	2.8	69	D
PIBVE ₅₀₀₀ /PVBCI/PS 60/13/27	1.8	110	D
PIBVE ₆₀₀₀ /PVBCI/PS 50/15/35	4.1	74	D
PEO ₆₀₀₀ /PVBCI 25/75	1.1	270	D
PEO ₁₅₀₀ /PVBCI 60/40	0.22	33	B
PEO ₁₅₀₀ /PHEMA 25/75	7.4	110	D
PEO ₁₅₀₀ /PHEMA 50/50	0.44	45	B

(a) Opgenomen bij kamertempertuur met treksnelheid van 10mm per minuut

(b) Elasticiteitsmodulus, gemeten bij 5% rek; $E = \sigma/\epsilon$

(c) De verlenging op het moment van de breuk (%)

(d) D = Ductiele breuk, B = Brosse breuk

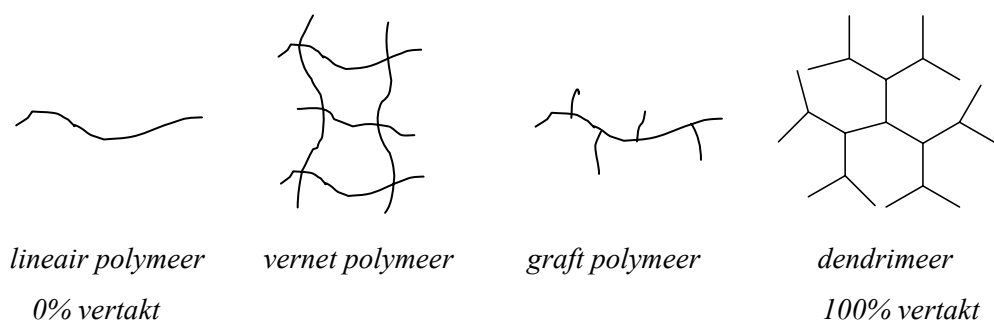
De netwerken met PIBVE vertonen allen een ductiele breuk, in tegenstelling tot de PTHF-bevattende SPN's met gelijkaardige hoeveelheden BMM. Over het algemeen hebben de PIBVE-bevattende SPN's een lagere elasticiteitsmodulus dan de overeenkomstige PTHF-bevattende SPN's. Ook de SPN's met PEO vertonen een lagere elasticiteitsmodulus. Net als bij de PTHF-bevattende SPN's vertonen de netwerken met een laag PEO-gehalte een ductiele breuk, terwijl de netwerken met een hoger PEO-gehalte een brossse breuk vertonen.

3.5 Dendrimeer-bevattende functionele polymeernetwerken

Naast netwerken met Cl- of OH-groepen, werden ook netwerken gesynthetiseerd met aminegroepen als functionele groepen. De aminegroepen worden in dit werk niet in de netwerken geïntroduceerd door een radicalaire copolymerisatie van een BMM met een amine-bevattend monomeer, maar wel door combinatie van een BMM met een zogenaamd dendrimeer dat over 16 eindstandige primaire aminegroepen beschikt. Enkele van die eindstandige aminegroepen worden gebruikt in het vernettingsproces. Dit gebeurt via een additie van de primaire aminegroepen van de dendrimeren aan de acrylaat-eindgroepen van de eerder gesynthetiseerde BMM's, of m.a.w. via een Michaëladditie (fig. 3.37). De overige aminegroepen blijven beschikbaar voor eventuele modificaties en het immobiliseren van organometaalcomplexen.

3.5.1 Dendrimeren

Polymeren kunnen in het algemeen opgedeeld worden in 4 klassen: de lineaire polymeren, de vernette polymeren, de groep die o.a. de vertakte polymeren, de ster- en de ladderpolymeren omvat en een vierde klasse die de dendrimeren en dendrigrafts omvat.⁹⁹

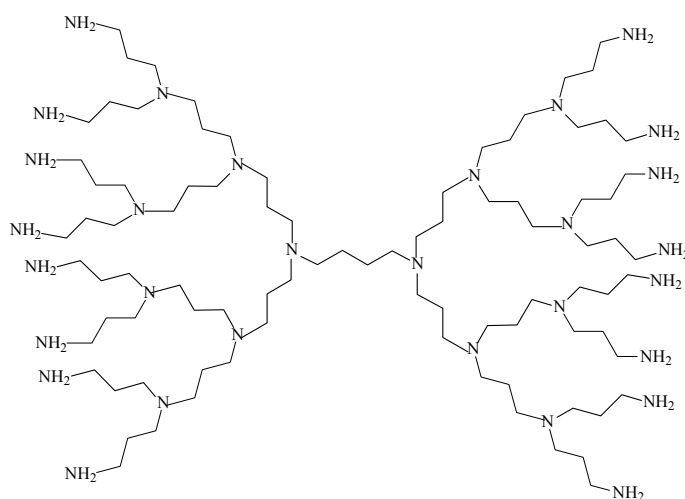


Figuur 3.35: Indeling van polymeren in 4 grote klassen

Dendrimeren worden beschouwd als een speciale soort moleculen waarbij er 'vertakkingen op de vertakkingen' voorkomen.¹⁰⁰ Het zijn structuren met een gecontroleerde, hoogvertakte monodisperse polymerische architectuur waarbij alle vertakkingen identiek zijn. De structuur van een dendrimeer kan opgedeeld worden in drie topologisch verschillende gebieden: de kern, de vertakkingen en het oppervlak. Door hun unieke structuur kunnen de dendrimeren tussen de polymeerchemie en de organische chemie geklasseerd worden. Een van de belangrijkste verschillen tussen dendrimeren en de traditionele polymeren is het feit dat de dendrimeren, door hun specifieke manier van synthese, een vaste ruimtelijke structuur hebben, terwijl bij lineaire polymeren de ruimtelijke structuur afhankelijk is van parameters

zoals solvent en temperatuur. Andere verschillen zijn de hoge moleculaire dichtheid van dendrimeren en het feit dat dendrimeren niet kristallijn kunnen zijn en dus geen smelttemperatuur hebben. Voor een uitgebreid overzicht van de kenmerken van dendrimeren, de synthese en hun mogelijke toepassingen, wordt er verwezen naar een recent doctoraatswerk⁵⁴ en andere literatuur^{100,101,102,103}.

De dendrimeren die in dit werk gecombineerd worden met de BMM, zijn poly(propyleen imine)dendrimeren die ontwikkeld werden door DSM.¹⁰⁴ Als kerneenheid bevatten deze dendrimeren 1,4-diaminobutaan, de vertakkingen zijn propylamine-eenheden en het oppervlak bevat primaire amines (figuur 3.36).



Figuur 3.36: Derde generatie poly(propyleen imine) dendrimeer, DAB(PA)₁₆

Figuur 3.36 toont de zogenaamde (en in dit werk gebruikte) derde generatie van het DAB(PA)₁₆-dendrimeer, waarbij DAB staat voor de kernmolecule, nl. 1,4-diaminobutaan, en (PA)_n staat voor de aminegroep waarbij n het aantal eindgroepen is. Deze poly(propyleen imine)dendrimeren kunnen echter nog tot de vijfde generatie gemaakt worden, waarbij ze 64 eindstandige NH₂-functies bevatten. Naarmate het dendrimeer groeit zal het steeds meer een bolvormige structuur aannemen.

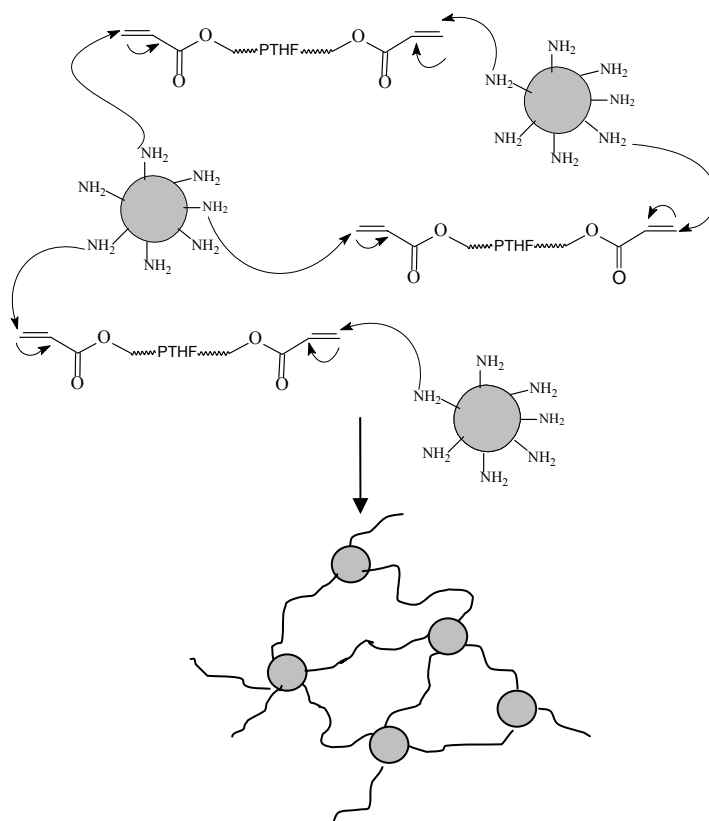
Tabel 3.9 geeft enkele kenmerken van deze dendrimeren.

Tabel 3.9: Kenmerken van de poly(propyleen imine) dendrimeren

Dendrimeer	Generatie	Aantal eindstandige NH ₂ -groepen	Moleculair gewicht (g/mol)
DAB(PA) ₈	2	8	773
DAB(PA) ₁₆	3	16	1687
DAB(PA) ₃₂	4	32	3514
DAB(PA) ₆₄	5	64	7166

3.5.2 Synthese van functionele netwerken op basis van dendrimeren

Naast de in dit werk gesynthetiseerde SPN's, gevormd door radicalaire co-polymerisatie van een BMM met een co-monomeer, werd er eveneens een andere, nieuwe manier aangewend om functionele netwerken te bekomen. Er werd getracht DAB(PA)₁₆ dendrimeren in een netwerk te incorporeren door Michaeladditie van de eindstandige aminegroepen met de acrylaateindgroepen van de BBM's. Figuur 3.37 geeft een schematische voorstelling van deze syntheseseweg weer:

**Figuur 3.37:** Incorporatie van dendrimeren en PTHF-BMM in een netwerk

Als BMM werd gekozen voor PTHF, aangezien zowel de dendrimeren als PTHF-BMM's goed oplosbaar zijn in het reactiesolvent THF. Het vinden van een geschikt reactiesolvent voor de Michaëladditie met PEO-BMM en de dendrimeren bleek veel minder evident.

In eerste instantie werd voor de netwerkvorming gezocht naar de juiste reactieomstandigheden. De vorming van de netwerken gebeurt, net zoals bij de synthese van de SPN's, tussen twee glasplaten. Door de temperatuur van het reactiemengsel tussen de glasplaten te verhogen, wordt de Michaëladditie bevorderd met vernetting als gevolg.^{105,54} De efficiëntie van de vernetting werd nagegaan via bepaling van de oplosbare fractie van de netwerken. De oplosbare fractie werd bepaald in THF, aangezien dit een goed solvent is voor het PTHF-BMM en het dendrimeer, en in toluen, aangezien in een later stadium de modificatie van de netwerken in toluen zal gebeuren (zie 5.2.2).

Na verschillende pogingen met een variërende verhouding dendrimeer/BMM, kon besloten worden dat een dendrimeer/BMM-verhouding van 1/6 het beste resultaat geeft. Minder BMM zorgt voor te weinig vernetting, met een hoge oplosbare fractie als gevolg. Meer BMM daarentegen heeft als gevolg dat er te weinig vrije primaire aminegroepen voor modificatie beschikbaar blijven. Tabel 3.10 geeft een overzicht van de gemaakte dendrimeernetwerken op basis van het PTHF-BMM. Vreemd genoeg blijkt uit deze tabel dat de oplosbare fracties van de dendrimeernetwerken in toluen steeds hoger zijn dan in THF, dat een goed solvent is voor beide componenten. Vermoedelijk ontstaat er tijdens het zwelproces van de netwerken in toluen binnenin de netwerken een te grote osmotische druk, waardoor de netwerken als het ware uiteenvallen, met een hoge oplosbare fractie als gevolg.

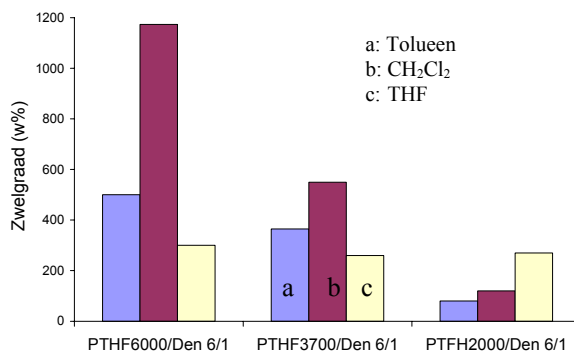
Tabel 3.10: Samenstelling en oplosbare fracties van enkele gesynthetiseerde netwerken op basis van PTHF-BMM en DAB(PA)₁₆

BMM	Verhouding dendrimeer/ BMM (mol%)	O.F. in THF (%)	O.F. in tolueen (%)
PTHFBA ₆₀₀₀	1 / 2	15	n.b.
PTHFBA ₆₀₀₀	1 / 4	2	30
PTHFBA ₆₀₀₀	1 / 6	4	10
PTHFBA ₃₇₀₀	1 / 4	0.5	25
PTHFBA ₃₇₀₀	1 / 6	4	5
PTHFBA ₂₂₀₀	1 / 2	24	n.b.
PTHFBA ₂₂₀₀	1 / 4	4	20
PTHFBA ₂₂₀₀	1 / 6	3	10

De vaak hoge oplosbare fracties geven al aan dat de methode voor netwerkvorming die hier werd gebruikt, nl. additie van een primair amine van een dendrimeer aan een acrylaat-getermineerd BMM, niet efficiënt bleek te zijn voor de synthese van kwalitatief goede netwerken. De beste resultaten werden bekomen met een molaire verhouding DAB(PA)₁₆/PTHF-BMM van 1/6. Naast het feit dat deze netwerken niet als kwalitatief goed beschouwd kunnen worden, vertonen ze bovendien een zeer lage hoeveelheid vrije functionele groepen (0.1 mmol primaire amines/g netwerk).

3.5.3 Karakterisatie van de netwerken op basis van dendrimeren

Ook bij deze netwerken werd het zwelgedrag in tolueen, CH₂Cl₂ en THF bestudeerd. Figuur 3.38 geeft een overzicht van de zwelgraden die behaald werden met de beste dendrimeernetwerken, nl. de netwerken met een BMM-dendrimeer-verhouding van 6/1.



Figuur 3.38: Zwelgraden van PTHF-dendrimeer-netwerken met verhouding 6/1 in toluen , CH₂Cl₂ en THF bij kamertemperatuur.

Het is duidelijk en te verwachten dat het netwerk met het BMM met het grootste moleculair gewicht de hoogste zwelgraden heeft in de verschillende solventen.

De morfologie van de netwerken werd nagegaan a.d.h.v. DSC. Net zoals bij de SPN's werd ook voor deze netwerken nagegaan of het PTHF al dan niet uitgekristalliseerd is. Uit de resultaten blijkt dat de kristalliniteit van het PTHF afhankelijk is van het M_n van het BMM. In de netwerken met PTHF₂₂₀₀ als BMM vertoont het PTHF een lage kristalliniteit, terwijl het in de netwerken met PTHF₃₇₀₀ of PTHF₆₀₀₀ een relatief hoge kristalliniteit vertoont. Dit wordt verklaard door het feit dat de mobiliteit in een netwerk met een BMM met een lager M_n meer beperkt wordt dan in een netwerk met een BMM met een hoger M_n . Tabel 3.11 geeft een overzicht van deze resultaten.

Tabel 3.11: Resultaten van de DSC-analyses van de PTHF-BMM/DAB(PA)₁₆ 6/1-netwerken.^(a)

	smeltpiek (°C) (onset)	ΔH (J/g PTHF)	% kristallijn PTHF (χ_c)
PTHF ₂₂₀₀	30	81	37
PTHF ₃₇₀₀	32	86	38
PTHF ₆₀₀₀	28.5	82	37
PTHF ₂₂₀₀ /DAB(PA) ₁₆ 6/1	24	22	10
PTHF ₃₇₀₀ /DAB(PA) ₁₆ 6/1	19.5	67	30
PTHF ₆₀₀₀ /DAB(PA) ₁₆ 6/1	15	71	32

(a) De analyses gebeuren bij opwarming van -120°C tot 100°C met een opwarmingssnelheid van 10°C/min

Er kan geconcludeerd worden dat de Michaëladditie van een primair amine van DAP(PA)₁₆ aan een acrylaatgetermineerd BMM, in tegenstelling tot de copolymerisatie van een BMM

met een tweede comonomeer, niet geschikt is voor de synthese van functionele netwerken die kwalitatief goede fysische en mechanische eigenschappen hebben en bovendien een hoog gehalte aan functionele groepen bevatten.

Het was de bedoeling om de vrije eindstandige primaire aminegroepen van deze netwerken te modifieren en om zo immobilisatie van een Cu-complex op de netwerken mogelijk te maken. Zoals echter in hoofdstuk 5 (5.2.2) zal beschreven worden, zijn deze netwerken niet goed genoeg om deze immobilisatie te realiseren.

3.6 Besluit

Het eerste deel van deze thesis omvat de synthese van gesegmenteerde polymeernetwerken, die in een later stadium als dragers voor organometaalcomplexen zullen gebruikt worden. De dragers moeten zowel over goede fysische en mechanische eigenschappen als over een goede chemische functionaliteit beschikken.

Om netwerken met variërende eigenschappen, zowel op fysisch als op chemisch gebied, te verkrijgen werd in de eerste plaats de aard van de componenten gevarieerd. De gesegmenteerde polymeernetwerken (SPN's) werden gesynthetiseerd op basis van PIBVE, PTHF of PEO als macromoleculaire vernetter of BMM, gecombineerd met HEMA, VBA of VBCI als co-monomeer. De BMM's werden gekozen o.w.v. hun fysisch-mechanische eigenschappen, met name hun polariteit, gaande van het hydrofobe PIBVE tot het hydrofiele PEO. De co-monomeren werden als chemische component vooral gekozen op basis van de functionele groep die ze voorzien. Deze functionele groepen zullen er in een later stadium voor zorgen dat modificatie van de netwerken en immobilisatie van een organometaalcomplex op de netwerken mogelijk wordt.

In eerste instantie werden de BMM's gesynthetiseerd. PTHF-BMM's werden gesynthetiseerd via de levende kationische ringopening polymerisatie, terwijl PIBVE-BMM's werden gesynthetiseerd via een levende kationische polymerisatie. In beide gevallen werden de twee polymeriseerbare eindgroepen ingevoerd door een terminatie van de levende polymeerketens met acrylzuur, resp. HEMA. De PEO-BMM's werden bekomen door substitutie van de OH-eindgroepen van commercieel beschikbaar PEG. In alledrie de gevallen was het mogelijk om

goed gedefinieerde BMM's te bekomen met een goede eindfunctionaliteit en een nauwe polydispersiteit.

De SPN's werden vervolgens gesynthetiseerd via een radicalaire copolymerisatie van de BMM's als vernetters en de comonomeren HEMA, VBCI of VBA. De eigenschappen van de netwerken werden niet enkel gevarieerd door de aard van de componenten, maar ook door variatie van de gewichtsverhoudingen van beide componenten en door variatie van het moleculaire gewicht van het BMM.

Met PTHF en PEO als BMM werden fysisch-mechanisch goede netwerken bekomen. Copolymerisatie van PIBVE met VBCI, HEMA of VBA bleek tot minder goede resultaten te leiden. Uiteindelijk werden netwerken bekomen met PIBVE als BMM en een combinatie van St en VBCI als comonomeren, maar de oplosbare fracties van deze netwerken bleken toch hoger te zijn dan die van de PTHF- en PEO-bevattende SPN's.

Aan de hand van trek-rek-proeven werd waargenomen dat in de meeste gevallen materialen met hoge mechanische sterkte bekomen werden.

Naast de mechanische sterkte van de dragers zijn de zwelgraad en de chemische functionaliteit twee belangrijke eigenschappen van dragers voor katalysatoren. Zwellenexperimenten in verschillende solventen gaven een beeld van de hydrofiel/hydrofoob balans van de netwerken en toonden aan dat de zwelgraad van de netwerken gevarieerd kan worden naargelang de samenstelling van de netwerken. Met sommige netwerken werden uiterst hoge zwelgraden behaald (tot 1200%). De gesynthetiseerde netwerken vertonen bovendien een zeer goede functionaliteit (tussen 2.63 en 5.8 mmol Cl- of OH-groepen/g netwerk), zeker in vergelijking met commerciële dragers zoals bvb. TentaGel (0.3 mmol/g), ArgoGel (0.5mmol/g) en JandaJel (0.45-1 mmol/g).

Van de gesynthetiseerde vernette polymeernetwerken werd de fasemorfologie bestudeerd aan de hand van DMTA en DSC. De morfologie bleek sterk afhankelijk te zijn van de aard van de componenten van het netwerk.

Een tweede soort vernette structuren op basis van het PTHF-BMM en dendrimeren met eindstandige primaire amines werd eveneens gesynthetiseerd en gekarakteriseerd. Deze netwerken bleken in sommige gevallen hogere zwelgraden te vertonen dan de SPN's. Algemeen echter kon besloten worden dat deze dendrimeer-bevattende netwerken kwalitatief minder goed zijn dan de SPN's, wat een invloed zal hebben op hun toepasbaarheid (hoofdstuk 5).

3.7 Referenties

- ¹ D.R.Paul, L. H. Sperling, in “*Multicomponent Polymer Materials*”, Adv. In Chem. Series, 211, ACS, Washington DC (1986)
- ² J.M.G. Cowie, in “*Comprehensive Polymer Science*”, Vol. 3, Ch. 3, p. 33, ed. By C. Booth, C. Price, Pergamon Press (1989)
- ³ A. Noshay, J.E. McGrath,, in “*Block Copolymers, Overview and Critical Survey*”, Academic Press, New York (1977)
- ⁴ Du Prez F., Goethals E. ; *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 903 (1995)
- ⁵ Bamford, C; Eatsmond, G.; *Adv. Chem.*, **142**, 354 (1975)
- ⁶ Ivan b, Feldthusen J, Muller A.; *Macromol. Symp.*, **102**, 81 (1996)
- ⁷ G.C. Eastmond, G.C. Smith, *Polymer*, **17**, 367 (1976)
- ⁸ L.H. Sperling, in “*Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*”, Plenum, New York (1981)
- ⁹ C.H. Bamford, G.C. Eastmond, D. Whittle, *Polymer*, **10**, 885 (1969)
- ¹⁰ B. Ivan, K. Almdal, K. Mortensen, J. Kops, *Macromolecules*, **34**(6), 1579 (2001)
- ¹¹ T. Shiomi, K. Okada, Y. Tezuka, H. Kazama en K. Imai; *Makromol. Chem.*, **194**, 3405 (1993)
- ¹² P. Adriaenssens, L. Storm, R. Carleer, J. Gelan, F.E. Du Prez, *Macromolecules*, **35**(10), 3965 (2002)
- ¹³ F. Du Prez, E. Goethals, in “*Ionic Polymerizations and Related Processes*”, ed. By J. E. Puskas, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp 75-98 (1999)
- ¹⁴ P. S. Chang, M. A. Buese, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11475 (1993)
- ¹⁵ J. Liu, W. Liu, H. Zhu, C. Hou, S. Ni, *Polymer*, **32**, 1361 (1991)
- ¹⁶ W. Meier, *Macromolecules*, **31**, 2212 (1998)
- ¹⁷ F. Du Prez, E. Goethals, R. Schué, H. Qariouh, F. Schué ; *Polym. Int.*, **46**, 117 (1998)
- ¹⁸ J. Kennedy, G. Fenyvesi, S. Na, B. Keszler, K. Rosenthal; *Des. Monomers Polym.*, **3**, 113 (2000)
- ¹⁹ C. Patrickios, T. Georgiou; *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **8**, 76 (2003)
- ²⁰ B. Keszler, G. Fenyvesi, J. Kennedy; *Polym. Bull.*, **43**, 511 (2000)
- ²¹ J. Kennedy, G. Fenyvesi, R. Levy, K. Rosenthal; *Macromol. Symp.*, **172**, 56 (2001)
- ²² I. Isayeva, S. Yankovski, J. Kennedy; *Polym. Bull.*, **48**, 475 (2002)
- ²³ I. Isayeva, A. Gent, J. Kennedy; *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2075 (2002)
- ²⁴ B. Ivàn, J. Feldthusen, A. Müller; *Macromol Symp*, **102**, 81 (1996)
- ²⁵ J. Scherble, R. Thomann, B. Ivàn, R. Müllhaupt; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1429 (2001)
- ²⁶ K. Süveg, A. Domjan, G. Vankò, B. Ivàn, A. Vèrtes ; *Macromolecules*, **31**, 7770 (1998)
- ²⁷ A. Allen, J. Kennedy; *Designed Monomers Polym.*, **2**, 29 (1999)
- ²⁸ S. Rimmer, P. Tattersall, J. Ebdon, N. Fullwood; *React. Funct. Polym.*, **41**, 177 (1999)
- ²⁹ Y. Guan, W. Zhang, G. Wan, Y. Peng; *J. Polym. Sci., Part A-Pol. Chem.*, **38**, 3812 (2000)
- ³⁰ Y. Guan, W. Jiang, W. Zhang, G. Wan, Y. Peng; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1784 (2001)
- ³¹ Y. Guan, W. Jiang, W. Zhang, G. Wan, Y. Peng; *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 351 (2002)
- ³² Y. Guan, X. ding, W. Zhang, G. Wan, Y. Peng; *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 900 (2002)
- ³³ I. Barakat, P. Dubois, C. Grandfils, R. Jérôme ; *J. Polym. Sci. :Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2401 (1999)
- ³⁴ G. Carrot, B. Schmitt, P. Lutz; *Polym. Bull.*, **40**, 181 (1998)

- ³⁵ J. Rueda, H. Komber, J. Cedrón, B. Voit, G. Shevtsova ; *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 947 (2003)
- ³⁶ P. Adriaensen, L. Storme, R. Carleer, J. Gelan, F. Du Prez; *Macromolecules*, **35**, 3965 (2002)
- ³⁷ F. Du Prez, E. Goethals, R. Schuë, H. Qariouh, F. Schuë ; *Polym. Int.*, **46**, 117 (1998)
- ³⁸ D. Christova, R. Velichkova, E. Goethals, F. Du Prez; *Polymer*, **43**, 117 (2002)
- ³⁹ K. Cosaert, E. Eeckhout, E. Goethals, F. Du Prez; *Polym. Int.*, **51**, 1231 (2002)
- ⁴⁰ N.A. Yanul, Y.E. Kirsh, S. Verbrugghe, E.J. Goethals, F.E. Du Prez: 'Synthesis and thermo-responsive properties of poly(N-vinyl caprolactam)/polyether segmented networks' in Y. Yagci, M.K. Mishra, O. Nuyken, K. Ito, G. Wnek (eds.), *Tailored Polymers & Applications*, Wiley, New York (2000)
- ⁴¹ S. Verbrugghe, *doctoraatsthesis* UGent (2003)
- ⁴² W. Reyntjens, *doctoraatsthesis* UGent (2001)
- ⁴³ W. Reyntjens, J. Jonckheere, E. Goethals, F. Du Prez; *Macromol. Symp.*, **164**, 293 (2001)
- ⁴⁴ W. Reyntjens, L. Jonckheere, E. Goethals; *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 282 (2002)
- ⁴⁵ W. Reyntjens, L. Jonckheere, E. Goethals; *J. Macromol. Sci.:Part A: Pure Appl. Chem.*, **40**, & (2003)
- ⁴⁶ W. Lequieu, F. Du Prez ; *Polymer*, **45**, 749 (2004)
- ⁴⁷ J. Du, X. Ding, Z. Zheng, Y. Peng, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1033 (2002)
- ⁴⁸ B. Keszler, J. Kennedy ; *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.*, **32**, 3153 (1994)
- ⁴⁹ C.A. Uraneck, H.L. Hsieh, O.G. Buck, *J. Polym.Sci.*, **46**, 535 (1960)
- ⁵⁰ H. Meerwein, Ger. Pat. 741.478 H. Meerwein (1939)
- ⁵¹ H. Meerwein, D. Delfs, *Angew.Chem.*, **72**, 927 (1960)
- ⁵² United States Food and Drug Administration Regulations 121.2550 and 121.2562
- ⁵³ E.J. Goethals, P. Van Caeter, F. Du Prez en M. Dubreuil; *Macromol. Symp.* **98**, 185-192 (1995)
- ⁵⁴ L. Tanghe, *doctoraatsthesis* UGent (2002)
- ⁵⁵ T. Vanrenterghem, *doctoraatsthesis* UGent (2000)
- ⁵⁶ P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss, *Adv. Polym. Sci.*, **4**, 528 (1967)
- ⁵⁷ A. Stolarczyk, P. Kubisa, S. Penczek ; *Bull. acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem.* **22**, 431 (1974)
- ⁵⁸ F. D'Haese, E. Goethals; *Brit. Pol. J.*, **20**, 103 (1988)
- ⁵⁹ E. Goethals ; 'Telechelic Polymers : Synthesis and Applications', p 115 en p 368, CRC Press (1989)
- ⁶⁰ M. Dubreuil, E. Goethals; *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3077 (1997)
- ⁶¹ E. Goethals, M. Dubreuil, Y. Wang, F. Du Prez; *Macromol. Symp.*, **153**, 209 (2000)
- ⁶² Pasch H., Schrepp W.; *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer-Verlag, Berlin (2003)
- ⁶³ Meier M., De Gans B., Van Den berg A., Schubert U.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **17**, 2349 (2003)
- ⁶⁴ Webste i.v.m. MALDI-Tof: <http://n.domaindx.com/malдитof>
- ⁶⁵ Kris Vidts, *doctoraatsthesis*, UGent (2004)
- ⁶⁶ I. De Witte, *doctoraatsthesis*, UGent (2002)
- ⁶⁷ B. Read, *Polymer*, **3**, 529 (1962)
- ⁶⁸ F.E. Du Prez, D. Christova, E.J. Goethals, "Amphiphilic Multicomponent Polymer Networks: Design, Evaluation and Applications" in *Wiley Polymer Networks Group Review Series*, Vol 2, Ch 22, ed. By B.T. Stokke, A. Elgsaeter, Wiley & Sons Ltd (1999)
- ⁶⁹ "Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, W. Gerhartz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **A22** (1993).

- ⁷⁰ “*Encyclopedia of Polymer Science and Technologie*”, 5th edition, John Wiley and Sons, **17** (1989).
- ⁷¹ N. Haucourt, *doctoraatsthesis*, UGent (1995), S. Lievens, *doctoraatsthesis* UGent (1997), B. Verdonck, *doctoraatsthesis* UGent (2004)
- ⁷² M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **17**, 265 (1984)
- ⁷³ T. Higashimura, M. Sawamoto, *Adv. Polym. Sci.* **62**, 49 (1984)
- ⁷⁴ M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **17**, 2228 (1984)
- ⁷⁵ K. Kojima, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **22**, 1552 (1991)
- ⁷⁶ M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules* **24**, 4221 (1991)
- ⁷⁷ M. Scappacher, A. Deffieux, N. Haucourt, E. Goethals ; *Macromol. Chem. Rapid commun.*, **13**, 329 (1992)
- ⁷⁸ T. Hashimoto, S. Imao, T. Kodaisa; *Makromol. Chem.*, **194**, 2323 (1993)
- ⁷⁹ M. Sawamoto, T. Enoki, T. Higashimura; *Polym. Bull.*, **18**, 117 (1987)
- ⁸⁰ H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 58 (1992)
- ⁸¹ V. Bennevault, F. Larrue, A. Deffieux; *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3075 (1995)
- ⁸² V. Bennevault, F. Peruch, A. Deffieux; *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2603 (1996)
- ⁸³ C. Bamford, H. Lindsay; *Polymer*, **14** (7), 330 (1973)
- ⁸⁴ A. Allen, J. Kennedy ; *Des Monomers Polym* 2(1), 29 (1999)
- ⁸⁵ H. Shinoda, P. Miller, K. Matyjaszewski ; *Macromolecules*, **34**, 3186 (2001)
- ⁸⁶ F. Du Prez ; *doctoraatsthesis*, UGent (1996)
- ⁸⁷ R. Santini, M. Griffith en M. Qi ; *Tetrahedron Letters*, **39**, 8951 (1998)
- ⁸⁸ R. Merrifield; *J. Am Chem. Soc.*; **85**, 2149 (1963)
- ⁸⁹ W. Liu, X. Han, J. Liu, H. Zhou, *AB cross-linked Polymers*, in: *Interpenetrating Polymer Networks*, Amer. Chem. Soc., 571 (1994)
- ⁹⁰ F. Du Prez, E. Goethals, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 903 (1995)
- ⁹¹ B. Ivàn, K. Almdal, K. Mortensen, I. Johannsen, J. Kops, *Macromolecules*, **34**, 1579 (2001)
- ⁹² P. Dreyfuss, *Poly(tetrahydrofuran)*, Gordon and Breach Publishers, N.Y. (1982)
- ⁹³ O. Nuyken, S. Pask; *Encyclopedia of Polymer Sciences*, **16**, 649 (1989)
- ⁹⁴ C. Wang, S. Cooper; *Macromolecules*, **16**, 775 (1983)
- ⁹⁵ K. Cosaert, *doctoraatsthesis* UGent (2003)
- ⁹⁶ P.H. Till, *J. Polym. Sci.*, **24**, 301 (1957)
- ⁹⁷ G. Trossaert, *doctoraatsthesis* UGent (1993)
- ⁹⁸ E. Martuscelli, C. Silvestre, M. Addonizio, L. Amelino ; *Macromol. Chem.*, **187**, 1557 (1986)
- ⁹⁹ D. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, P. Smith; *Polym. J.*, **17**, 117 (1985)
- ¹⁰⁰ P.R. Dvornic, D.A. Tomalia ; *Science Spectra*, **5**, 36 (1996)
- ¹⁰¹ D. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, P. Smith; *Macromolecules*, **19**, 2466 (1986)
- ¹⁰² C. Hawker, E. Malmstrom, C. Frank, J. Prausnitz; *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **77**, 61 (1997)
- ¹⁰³ F. Zeng, S. Zimmerman; *Chem. Rev.*, **97**, 1681 (1997)
- ¹⁰⁴ E. De Brabander, E. Meijer ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1308 (1993)
- ¹⁰⁵ C. Allen, J. Dec., *Org. Synth.*, Coll. **Col. 3**, 258 (2001)

Hoofdstuk 4

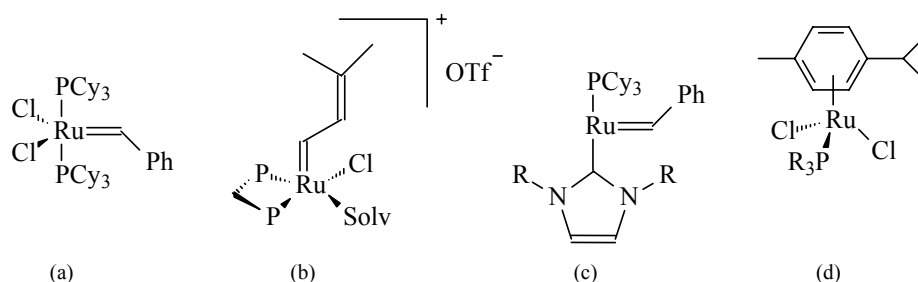
Gesegmenteerde polymeernetwerken als drager voor rutheniumcomplexen

4.1 Inleiding

Als eerste voorbeeld van de immobilisatie van organometaalcomplexen op de eerder gesynthetiseerde SPN's, wordt in dit hoofdstuk de immobilisatie van een Ru-katalysator besproken. Er werd gekozen voor een Ru-katalysator die kan gebruikt worden voor o.a. olefinemetathesereacties,^{1,2} waaronder ring-closing metathese (RCM) en ringopening metathese (ROMP), en de zogenaamde vinylatie (zie 4.1.4). Na immobilisatie van deze katalysator op de SPN's en karakterisatie van deze nieuwe katalytische systemen, wordt in dit hoofdstuk de katalytische performantie van deze nieuwe systemen in een aantal testreacties besproken.

Ru-katalysatoren winnen, in vergelijking met katalysatoren die gebaseerd zijn op andere transitie-metalen, de laatste tijd aan populariteit o.w.v. hun grotere tolerantie t.o.v. een groot aantal polaire functionele groepen en o.w.v. hun verminderde gevoeligheid t.o.v. zuurstof en water. Het proberen omzeilen van problemen in verband met de zuurstofgevoeligheid en functionele groepstolerantie leidde de zoektocht naar goede katalytische systemen weg van de systemen op basis van Ti, W, V, Mo,...en meer in de richting van Ru. In iedere katalytische cyclus kunnen immers functionele groepen, die aanwezig zijn in substraat of solvent (incl. water en O₂), interageren door ofwel competitief te binden op de actieve zijde van de katalysator, ofwel door direct te binden op het metaalcentrum en daardoor het actief bestanddeel te vernietigen. Er werd vastgesteld dat in de reeks titaan, wolfraam, molybdeen en ruthenium de tolerantie t.o.v. deze groepen opmerkelijk stijgt. Ruthenium reageert preferentieel met koolstof-koolstof dubbele bindingen en blijft vrij stabiel t.o.v. alcoholen, amiden, aldehyden en carbonzuren.

Algemeen worden de Ru-metathese-katalysatoren ingedeeld in 4 grote groepen³: de Grubbs' type katalysatoren, de kationische Ru-complexen, de Ru-complexen die N-heterocyclische carbenen bevatten en de Ru-areen complexen. Figuur 4.1 geeft een voorbeeld van elk.

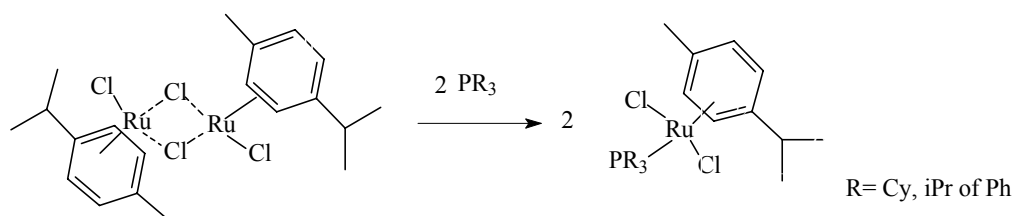


Figuur 4.1: Voorbeelden van verschillende types Ru-katalysatoren : (a) een Grubbs' type Ru-katalysator, (b) een kationisch Ru-complex, (c) een Ru-complex met N-heterocyclische liganden en (d) een Ru-areen complex

De Ru-katalysator die in dit hoofdstuk aan bod komt, is een Ru-areen complex.

4.2 Rutheniumkatalysator: $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$

De zoektocht naar katalytische systemen op basis van Ru heeft geleid tot een aantal actieve structuren, waaronder het complex $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PR}_3$. Dit complex kan makkelijk gesynthetiseerd worden uit het Ru-dimeer $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})]_2$ en PR_3 , waarbij R een arylgroep, isopropylgroep of fenylgroep kan zijn^{4,5}.



Figuur 4.2: Synthese van $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PR}_3$.

Bij aanvang van het onderzoek werd deze katalysator gekozen o.w.v. volgende redenen:

- Volgens Leadbeater⁷, Demonceau et al.³ en Verpoort et al.⁶ vertoont $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PR}_3$ een veelzijdig karakter. De katalysator kan immers ingezet worden voor de katalyse van de recent ontwikkelde gecontroleerde radicalaire polymerisatietechniek ATRP (zie 2.2), de olefinemetathesereacties,^{7,8} waaronder ring-closing metathese (RCM) en ringopening metathese (ROMP), en de zogenaamde vinylatie, d.i. een nucleofiele additie van een carbonzuur op een terminaal alkyn (zie 4.1.4)

- Deze katalysator is makkelijk te bekomen uit het commercieel beschikbare Ru-dimeer door eenvoudig toevoegen van een fosfine. Via dit fosfine is er mogelijkheid om de katalysator te immobiliseren op sommige van de reeds eerder gesynthetiseerde netwerken.

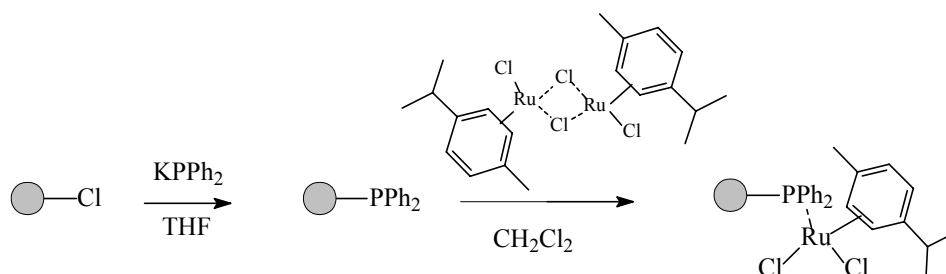
Aangezien trifenylfosfine (PPh_3) als ligand niet kan worden vastgehecht aan de eerder gesynthetiseerde netwerken met VBCl als tweede component, werd er in dit werk voor gekozen om PPh_2 als ligand vast te hechten via de precursor KPPh_2 (kalium difenylfosfine) en zo de immobilisatie van de Ru-katalysator mogelijk te maken.

4.3 Immobilisatie en karakterisatie van de rutheniumkatalysator

4.3.1 Immobilisatie van de rutheniumkatalysator

De in dit werk gesynthetiseerde SPN's met VBCl als tweede component werden gebruikt voor de immobilisatie van deze Ru-katalysator. In een eerste stap wordt de Cl -groep, die voorzien is door VBCl als tweede component, door middel van een nucleofiele substitutiereactie met KPPh_2 omgezet tot een difenylfosfinegroep. Deze modificatie gebeurt in THF-oplossing en dient, gezien het gevaar voor oxidatie van de fosfinegroep, onder inerte atmosfeer te gebeuren. Voor het vasthechten van de Ru-katalysator in de tweede stap is het immers belangrijk dat het fosfine niet geoxideerd is.

In die tweede stap wordt de Ru-katalysator vastgehecht aan de SPN's via deze difenylfosfinegroep. Dit gebeurt door de netwerken overnacht te laten zwellen in een CH_2Cl_2 -oplossing van het rutheniumdimeer. Figuur 4.3 geeft een overzicht van de immobilisatiestappen:



Figuur 4.3: Modificatie van de netwerken met VBCl als tweede component en immobilisatie van de Ru-katalysator

Visueel is er na modificatie van de netwerken en immobilisatie van de Ru-katalysator een kleurverandering waar te nemen. De aanvankelijk lichtgele netwerken zijn donker rood-bruin gekleurd. Het succes van deze immobilisatiemethode werd aangetoond m.b.v. *Inductively Coupled Plasma (ICP)* en *High Resolution-Magic Angle Spinning NMR (hr-MAS NMR)*. Hr-MAS NMR-metingen werden uitgevoerd in samenwerking met Prof. Dr. J. Martins (onderzoeksgroep UGent) aan het Institut Pasteur de Lille (in samenwerking met G. Lippens en JM. Wieruszeski).

ICP-MS werd gebruikt voor de bepaling van de hoeveelheid Ru die op de netwerken werd vastgehecht. Aangezien voor het gebruik van ICP de monsters in oplossing moeten gebracht worden, was een initieel probleem het vinden van een goede destructiemethode.

Deze destructie gebeurt met een mengsel van H_2SO_4 , HNO_3 en H_2O_2 in een microgolfoven met een heldere, kleurloze oplossing als resultaat. Deze wordt vervolgens aangelengd met water en ingespoten in de ICP-MS.

De oplossingen werden gemeten t.o.v. een Ru(II)-standaard ($RuCl_3$ in HCl 7%). Uit de resultaten in tabel 4.1 kan besloten worden dat het gehalte aan ruthenium in de gesegmenteerde netwerken in dezelfde grootteorde liggen als de voorbeelden uit de literatuur (hoeveelheid Ru-katalysator op silica of Merrifield-dragers ligt tussen 0.5 en 3 mmol/g).⁹

Tabel 4.1: Hoeveelheid Ru geïmmobiliseerd op de netwerken.

Naam netwerk	Gehalte aan Ru (w%)	Concentratie Ru (mmol/g netwerk)
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75	10.2	1.0
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 25/75	10.6	1.1
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 50/50	7.9	0.8
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 25/75	9.8	0.9
PTHF ₂₂₀₀ /PVBCl 60/40	5.8	0.6
PIBVE ₆₆₀₀ /PVBCl/PS 50/15/35	2.1	0.2

Naast het bepalen van de hoeveelheid katalysator op de netwerken, werd het vasthechten van de katalysator geverifieerd a.d.h.v. hr-MAS NMR. Het is immers van belang dat de Ru-katalysator wel degelijk aan de netwerken is vastgehecht, aangezien op die manier het uitloggen van de katalysator kan vermeden worden en de katalytische systemen opnieuw gebruikt kunnen worden. Hr-MAS NMR maakt karakterisatie van moleculen, vastgehecht op onoplosbare polymeerstructuren, mogelijk.

4.3.2 *Hr-MAS NMR*

Inleiding

De voordelen van immobilisatie van een katalysator op een 'vaste fase' zijn gekend. Deze immobilisatie resulteert echter in een moeilijkere karakterisatie, aangezien er slechts een beperkt aantal technieken beschikbaar zijn die de karakterisatie van componenten, gebonden op dragers, mogelijk maken¹⁰.

Een eerste, veel gebruikte, techniek hiervoor is de zogenaamde 'afsplitsings- en analyseermethode', waarbij de component in een eerste stap van de drager gescheiden wordt en vervolgens geanalyseerd wordt door standaard analytische technieken. Deze methode is echter vrij tijd- en productrovend en de afsplitsingsstap kan aanleiding geven tot ongewilde chemische modificatie van de component. Aangezien zowel gebonden als ongebonden ionen geanalyseerd worden, is deze techniek niet echt bruikbaar voor de informatie die hier in dit geval gevraagd wordt: is de rutheniumkatalysator al dan niet gebonden aan de netwerken?

Een andere, niet destructieve, methode is de vaste stof NMR. Het grote probleem in dit geval is echter dat NMR-analyse van componenten die vastgehecht zijn aan een onoplosbare drager aanleiding geven tot zeer brede signalen, vooral te wijten aan de beperkte mobiliteit van de atomen in het vaste-fase-sample. Hierdoor wordt goede karakterisatie van de componenten op de drager bijna onmogelijk.

Dit probleem kan gedeeltelijk worden opgelost aan de hand van High Resolution-Magic Angle Spinning NMR (hr-MAS NMR)^{11,12,13,14}. In wat volgt wordt deze techniek bondig uitgelegd.

Het grootste probleem bij de studie van een geïmmobiliseerde molecule met NMR is de intrinsieke lijnbreedte van de NMR-signalen, die kan oplopen tot tientallen kHz. Deze lijnbreedte is te wijten aan de vaste toestand waarin het monster zich bevindt en wordt bepaald door enkele NMR-fenomenen zoals proton-proton dipoolkoppeling en proton chemical shift anisotropy (CSA)¹⁴:

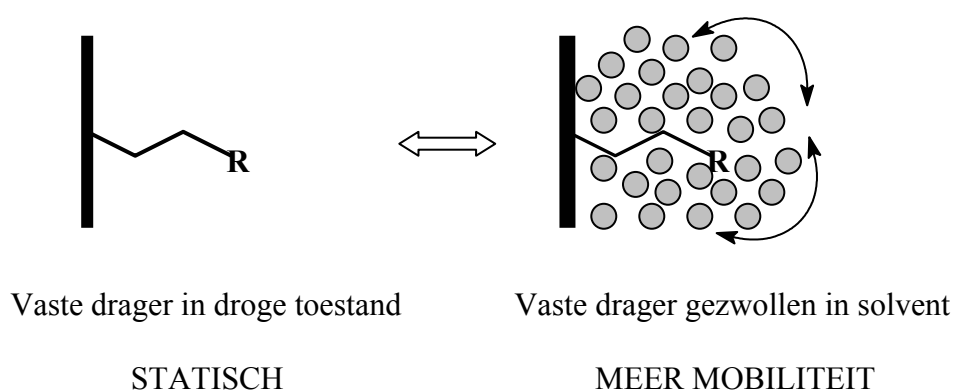
- *Dipoolinteracties*: Als een kern geplaatst wordt in een uniform, extern magnetisch veld (B_0), gedraagt die kern zich als het ware als een magnetische dipool. Elke kern in de buurt van deze kern ondervindt dan, naast het uitwendig aangelegde magnetisch veld B_0 , ook het magnetisch veld dat wordt opgewekt door deze eerste kern. Kernen in de buurt van andere kernen beïnvloeden m.a.w. elkaar via zogenaamde dipool-dipool interacties, die afhankelijk zijn van de afstand tussen de twee kernen en van de oriëntatie ten opzichte van het extern magnetisch veld. Aangezien elke kern ten

gevolge daarvan een verschillend magnetisch veld ondervindt, zal elke kern ook bij een verschillende frequentie resoneren, wat leidt tot de gekende lijnverbreding in het NMR-spectrum.

- *Chemical shift anisotropy*: De chemische verschuiving van een atoom in een molecule hangt niet alleen af van de chemische omgeving maar ook van de oriëntatie van de molecule ten opzichte van het aangelegde magneetveld. Onder invloed van dit magnetische veld, genereert de elektronenwolk een lokaal magnetisch veld dat aan de oorsprong ligt van een belangrijke NMR parameter: de chemische verschuiving. Elke mogelijke oriëntatie van de molecule zal op die manier een eigen chemische verschuiving veroorzaken. Wegens de immobiliteit van moleculen in de vaste toestand zal de superpositie van alle chemische verschuivingen resulteren in een signaalverbreding. Dit fenomeen wordt *chemical shift anisotropy* genoemd.

De invloed van beide fenomenen kan verminderd worden door extra mobiliteit in het sample te creëren.

In vloeistof-NMR zorgen deze twee fenomenen nauwelijks voor lijnverbreding aangezien ze, door de grote mobiliteit in het monster, uitgemiddeld worden en hun intensiteiten bijgevolg sterk zullen afnemen. Bij hr-MAS NMR wordt deze extra mobiliteit gecreëerd door met een aangepast solvent de drager te laten zwellen. De penetratie van het solvent in het netwerk zorgt voor een grotere graad van mobiliteit, waardoor de toestand van NMR in vloeibare staat meer benaderd wordt¹⁵.



Figuur 4.4: Creëren van meer mobiliteit door de drager waarop de component is vastgehecht te laten zwellen in een geschikt solvent.

Door het toevoegen van solvent aan de netwerken bij hr-MAS NMR, vermindert de lijnbreedte, veroorzaakt door dipool interacties en CSA, maar treedt een bijkomend fenomeen

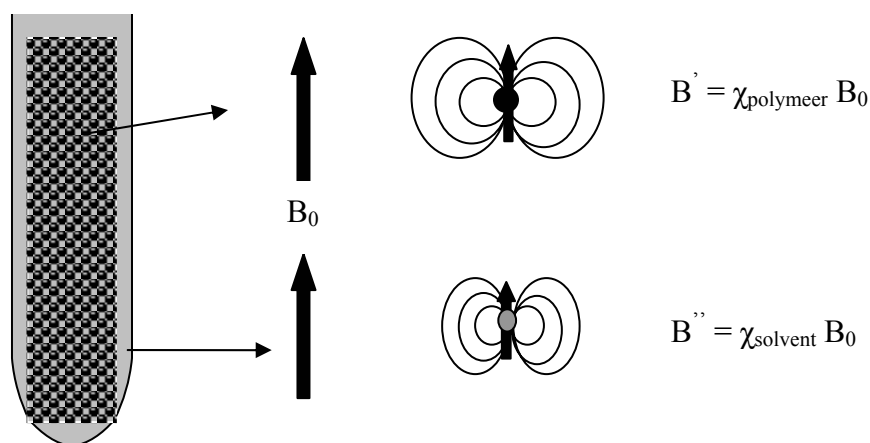
op dat wordt veroorzaakt door het heterogene karakter van de gezwollen netwerken: nl. het verschil in magnetische susceptibiliteit.

- *Magnetische susceptibiliteit*^{16,17}: Wanneer een isotrope, niet-ferromagnetische substantie in een homogeen magnetisch veld geplaatst wordt (B_0), zal die substantie een magnetisme B' aannemen:

$$B' = \chi B_0 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

χ staat daarbij voor de dimensieloze magnetische susceptibiliteit van de substantie.

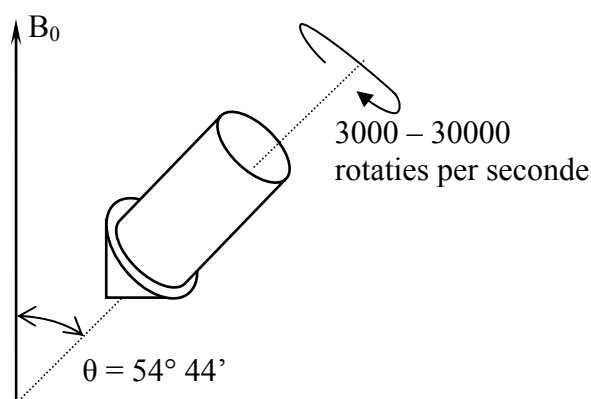
In vloeistof NMR is de magnetische susceptibiliteit overal homogeen. Bij hr-MAS NMR daarentegen treedt er een heterogeniteit op: De magnetische susceptibiliteit van het solvent waarin de netwerken gezwollen worden is verschillend van de magnetische susceptibiliteit van het netwerk op zich. Beide genereren bijgevolg plaatselijk verschillende magnetisaties B' en B'' , die elk op zich het B_0 - veld beïnvloeden.



Figuur 4.5: Schematische weergave van de magnetisatie van verschillende isotrope niet-ferromagnetische substanties : het gezwollen netwerk en het solvent.

Het effect van de veldgradiënten die hierdoor ontstaan is dat de geïmmobiliseerde molecule een distributie aan B_0 -velden ondervindt, wat weer resulteert in een verbreding van de resonantielijnen.

Bij hr-MAS NMR wordt dit probleem opgelost door het *Magic Angle Spinningproces*. Hiervoor wordt het sample snel geroteerd (3000-30000 rotaties per seconde) rond een as, die een hoek θ van $54^\circ 44'$ (de zogenaamde 'Magic Angle') maakt met het externe magneetveld B_0 (Figuur 4.6).

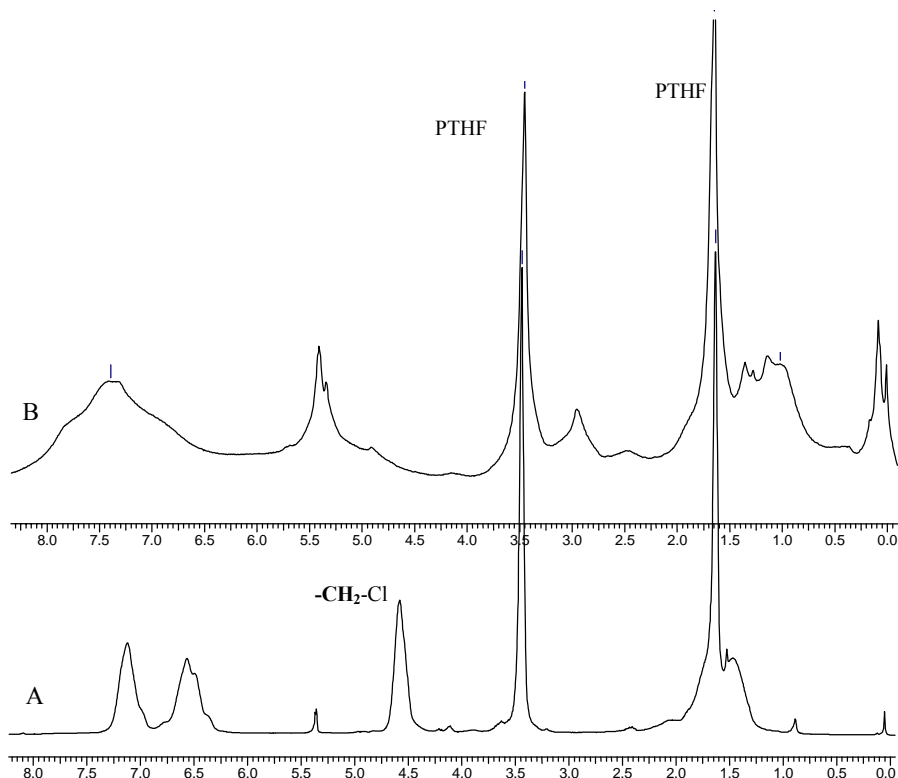


Figuur 4.6: Schematische voorstelling van het Magic Angle Spinningproces van een monster.

De magnetische susceptibiliteit is immers evenredig aan de mathematische term $(3\cos^2\theta-1)$, welke nul wordt indien $\theta = 54^\circ 44'$. Let op: de reductie van de lijnverbreding met deze techniek is sterk afhankelijk van het type netwerk en het solvent dat wordt gebruikt voor de zwellings! Vaak is het zoeken naar de juiste omstandigheden waaronder de metingen kunnen gedaan worden. Recent werd een mooi voorbeeld van het gebruik van hr-MAS NMR gepubliceerd: organotin componenten, geïmmobiliseerd op PSt-dragers werden gekarakteriseerd a.h.v. hr-MAS NMR.^{13,18}

Karakterisatie a.d.h.v. hr-MAS NMR

De SPN's uit dit doctoraatswerk werden vóór en na modificatie en immobilisatie van de Ru-katalysator gekarakteriseerd a.h.v. hr-MAS NMR. Deze techniek kan worden aangewend aangezien sommige PVBCl-netwerken tot 500% zwellen in bepaalde solventen, wat voor de extra mobiliteit in het materiaal zorgt. Hoewel de netwerken een gelijkaardige zwelgraad vertonen in CD_2Cl_2 en THF_{d8} , bleek de hr-MAS NMR van de netwerken, gezwollen in CD_2Cl_2 , toch betere spectra te geven. In de spectra die bekomen werden vóór modificatie zijn de signalen van beide componenten, PTHF en PVBCl, duidelijk te zien en toe te wijzen. Uit de spectra van de netwerken na modificatie en immobilisatie, is te zien dat de Ru-katalysator inderdaad gebonden wordt aan de netwerken. In het spectrum in figuur 4.7 bvb. is te zien dat bij het netwerk met de Ru-katalysator daarop geïmmobiliseerd, het signaal te wijten aan $\text{CH}_2\text{-Cl}$ (van PVBCl) volledig verdwenen is, wat het kwantitatief karakter van de substitutiereactie aantoont. In het spectrum van de netwerken na immobilisatie zijn ook duidelijk signalen te zien afkomstig van de cymeengroep van de katalysator, wat dan op zijn beurt erop wijst dat de Ru-katalysator aan de netwerken is vastgehecht (tabel 4.2).



Figuur 4.7: hr-MAS NMR spectra in CD_2Cl_2 van :

A : $\text{PTHF}_{6000}/\text{PVBCl } 25/75$

B : gemodificeerd $\text{PTHF}_{6000}/\text{PVBCl } 25/75$ na immobilisatie van $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$

Tabel 4.2: Toewijzen van de chemische verschuivingen in het hr-MAS NMR-spectrum van figuur 4.7.

	Chemische verschuivingen (δ) (ppm)
PTHF	
$\text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$	3.4
$\text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}$	1.6
PVBCl	
$\text{-CH}_2\text{-Cl}$	4.5
aromatische H's	7.1 en 6.5
Na modificatie met KPPH_2	
$\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$	3.5
CD_2Cl_2 (signaal NMRsolvent)	5.4
Cymeengroep van de Ru-katalysator	
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	1.25
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C}_6\text{H}_4\text{-}$	2.9
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	2.15

Algemeen kan worden besloten dat de immobilisatie van de $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$ -katalysator op de PTHF/PVBCl-netwerken succesvol verlopen is. In tweede instantie werd nu de katalytische activiteit van deze nieuwe heterogene systemen nagegaan.

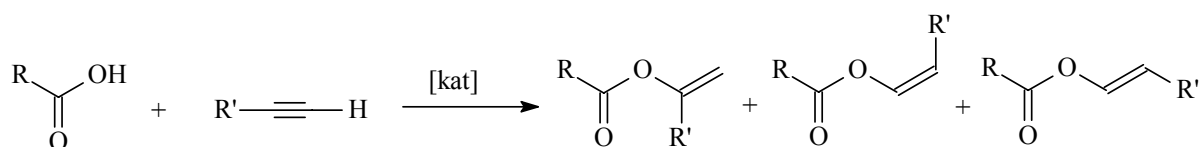
4.4 Bepaling van de katalytische activiteit

De katalytische prestatie van deze nieuwe heterogene katalysatoren werd getest aan de hand van een aantal testreacties.

4.4.1 De vinylatiereactie

Inleiding

De “vinylatiereactie” is een metaal-gekatalyseerde nucleofiele additie van een carbonzuur op een terminaal alkyn, met vorming van een enolester.^{19,20} Deze enolesters kennen tal van toepassingen en worden dus vaak aangewend. Ze worden hoofdzakelijk gebruikt als monomeer in polymeerreacties (vinylacetaat bvb.), maar kunnen ook als acyleringsreagens, in cyclopropanatiereacties²¹, Diels-Alder reacties, aldolcondensaties en hydroformulaties²² gebruikt worden. Vinylatie biedt een vrij ecologische en toegankelijke manier voor de synthese van deze enolesters.



Figuur 4.9: De vinylatiereactie met vorming van enolesters

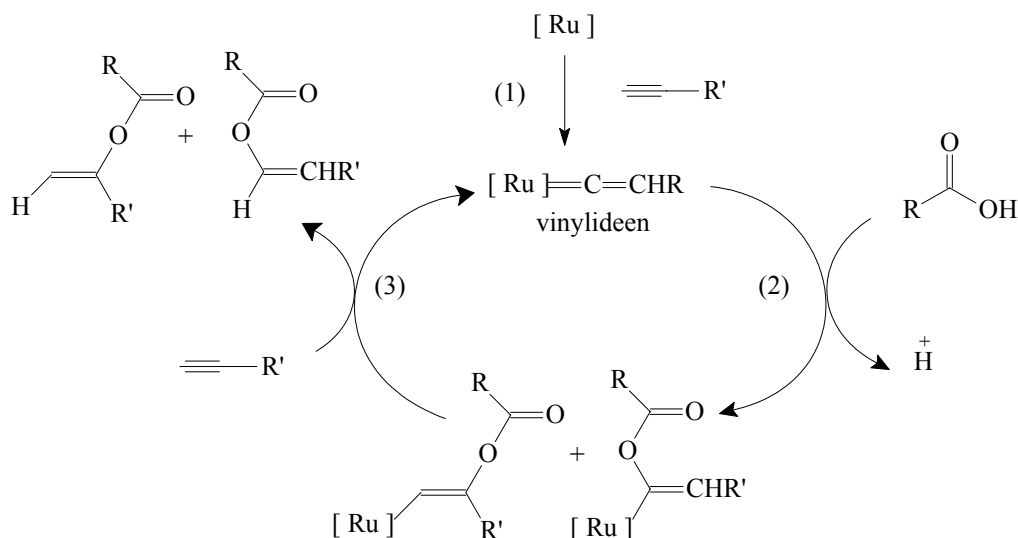
De additie van het carbonzuur op het alkyn kan zowel aanleiding geven tot alk-1-en-2-yl esters (de Markovnikov additie) als tot (E)- en (Z)-alk-1-en-1-yl esters (de anti-markovnikov additie).

Als katalysatoren voor deze reactie kunnen verschillende transitietaalcomplexen gebruikt worden, zoals complexen gebaseerd op Zn, Hg, Pd en Rh. Ook Ru-complexen worden vaak gebruikt als katalysator. Aanvankelijk werd o.a. geëxperimenteerd met $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dat de additie van carbonzuren op fenylacetyleen katalyseert, maar geen regioselectiviteit bleek te induceren. Met de $\text{RuCl}_2(\text{areen})(\text{PR}_3)$ -complexen kwam er een doorbraak. Deze, vrij

makkelijk te bereiden katalysatoren, vertoonden een uitstekende activiteit en bleken vooral de vorming van het Markovnikov product te bevorderen.^{19,23}

De vinylatiereactie bestaat uit drie stappen: (1) de vorming van het vinylideen door activatie van een terminaal alkyn, (2) de additie van het carboxylaat anion (RCOO^-) met vorming van een enol-ester-Ru-complex (Markovnikov of anti-Markovnikov), (3) de additie van een inkomend 1-alkyn met vrijstelling van het enolester en regeneratie van het vinylideen.

Figuur 4.10 geeft het mechanisme van de Ru-gekatalyseerde vinylatie.

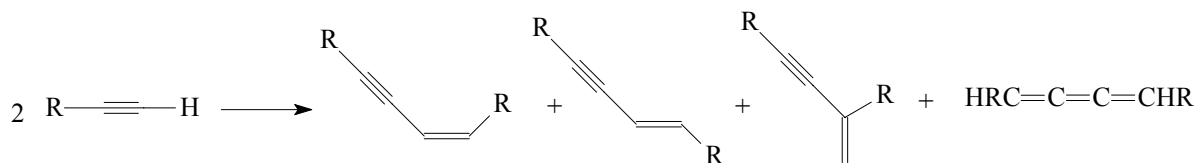


Figuur 4.10: Mechanisme voor de Ru-gekatalyseerde vinylatie.

Verschillende fosfineliganden werden getest alvorens Dixneuf in 1991 uiteindelijk voor de eerste keer een vinylatiereactie rapporteerde met $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$ als katalysator. Hij testte echter enkel de reactie van mierenzuur met fenylacetyleen (opbrengst = 95%). Recent werden met deze katalysator ook andere vinylatiereacties getest door Verpoort et al.. Tabel 4.3 geeft een overzicht van enkele reeds gerapporteerde vinylaties met $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$ als katalysator in homogene omstandigheden.

Uit deze tabel blijkt dat het gebruik van deze katalysator inderdaad leidt tot hoge opbrengsten. De stelling dat $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$ altijd een grote selectiviteit impliceert is echter niet correct voor alle reacties! Bij de additie van carbonzuren aan 1,7-octadiyn wordt ook ongeveer 20% anti-Markovnikov product gevormd. In het geval van fenylacetyleen, worden er, bij gebruik van zwakkere zuren zoals azijnzuur en isovaleriaanzuur, naast enolesters door de vinylatiereactie ook andere reactieproducten gevormd. Deze laatste zijn het resultaat van

de zogenaamde dimerisatiereactie²⁴. De Ru-katalysatoren zijn immers in sommige gevallen in staat om naast de gewenste vinylreactie ook de concurrerende dimerisatie van de terminale alkynen te bevorderen (fig. 4.11).



Figuur 4.11: dimerisatie van terminale alkynen.

Tabel 4.3: De additie van carbonzuren aan alkynen, gekatalyseerd met de homogene katalysator $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$. Reactieomstandigheden: Toluene, 15h, 110°C, 1 mol% [Ru]

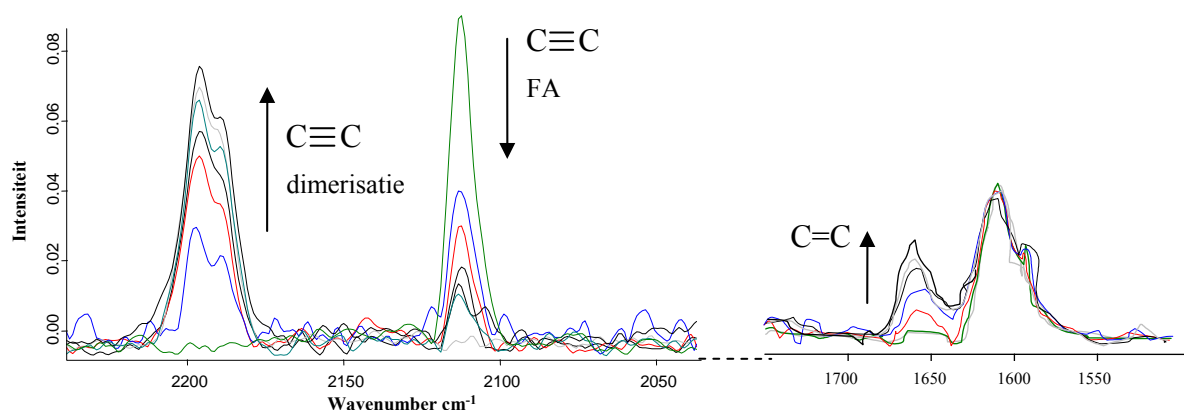
Alkyn	Zuur	Conversie (%)	Mark. (%)	Anti-Mark. (%)	Dimerisatie (%)	referentie
Fenylacetyleen	HCOOH	95	95	5	0	23
	CH ₃ COOH	87	n.b.	n.b.	n.b.	25
	CH ₃ COOH	93	56	4	40	26
	(CH ₃) ₂ CCOOH	98	35	2	63	26
	(C ₄ H ₉)COOH	92	n.b.	n.b.	n.b.	25
1,7-octadiyn	HCOOH	84	81	19	0	26
	CH ₃ COOH	86	79	21	0	26

De Vinylatie als testreactie voor de geïmmobiliseerde Ru-katalysator

De katalytische systemen die in dit werk gesynthetiseerd werden, werden getest in de vinylatiereactie van fenylacetyleen met mierenzuur of azijnzuur, waarbij dezelfde reactiecondities als degene in homogene omstandigheden werden gebruikt.²⁵ Dit houdt in dat de reactie werd uitgevoerd in toluene bij een temperatuur van 110°C en dat er 1mol% katalysator wordt gebruikt ten opzichte van het substraat. Om de conversie en de verhouding van de reactieproducten te bepalen, werd de reactie gevolgd a.h.v. ramanspectroscopie en ¹H-NMR.

De vinylatiereactie leent zich goed om gevolgd te worden met ramanspectroscopie. De rekvibratie van de drievoudige binding in fenylacetyleen ligt immers goed afgezonderd van de andere vibraties, nl. bij 2113 cm⁻¹. Gedurende de reactie verdwijnt deze drievoudige binding

en moet dus ook de intensiteit van deze vibratie afnemen. Als de vinylatiereactie doorgaat, gaat deze afname gepaard met een toename van de intensiteit van de vibratie bij 1643 cm^{-1} , die toe te wijzen is aan de dubbele binding in de reactieproducten. Ook als de concurrerende dimerisatiereactie optreedt kan dit afgeleid worden uit het ramanspectrum. De drievoudige binding uit de dimerisatieproducten vertoont immers een rek vibratie rond 2200 cm^{-1} . Aangezien de opname van de spectra kan gebeuren doorheen de wand van het glazen reactiebuisje, is het mogelijk om met ramanspectroscopie het verloop van de reactie in situ te volgen en de conversie te bepalen in functie van de tijd.



Figuur 4.12: Het volgen van een vinylatiereactie in functie van de tijd met ramanspectroscopie : reactie van fenylacetyleen met azijnzuur, genormaliseerd op de solventpiek (tolueen) bij 788 cm^{-1} .

De selectiviteit van de reactie werd nagegaan met behulp van $^1\text{H-NMR}$.

Tabel 4.4 geeft een overzicht van enkele resultaten van vinylatiereacties met de heterogene katalysatoren.

Uit de resultaten in tabel 4.4 valt alvast af te leiden dat het vasthechten van de Ru-katalysator en het gebruik ervan in heterogene omstandigheden weinig of geen invloed heeft op de conversie van de vinylatiereacties. De eindconversies (na 18uur) dalen niet noemenswaardig in vergelijking met het homogene systeem. Toch is er een invloed van de zwelgraad van de netwerken die als drager optreden: de SPN's met de laagste zwelgraad als drager van de katalysator, leiden tot de laagste eindconversies (79-85 %).

Tabel 4.4: Conversies van de vinylatiereacties met fenylacetyleen.

Drager ^(a)	Zuur ^(b)	Zwelgraad ^(c) (w%)	Tijd (uur)	Conversie (%)	Conversie na 3 uur (%)
Homogeen ²⁷	MZ	/	15	95	/
Homogeen ²⁶	AZ	/	15	93	/
Homogeen ^(e.w.)	AZ	/	18	96	82
PS-DVB (2%) (2.5 mmol/g loading) ⁹	MZ	n.b.	15	90	/
PS-DVB (2%) (2.5 mmol/g loading) ^(e.w.)	AZ	n.b.	18	91	40
Silica (MCM-14) ²⁶	MZ	/	20	90	/
Silica (MCM-14) ²⁶	AZ	/	20	94	/
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75 ^(e.w.)	AZ	590	18	96	36
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 60/40 ^(e.w.)	AZ	150	18	85	20
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 25/75 ^(e.w.)	AZ	340	18	96	32
PTHF ₂₀₀₀ /PVBCl 50/50 ^(e.w.)	AZ	185	18	79	28
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75 ^(e.w.)	MZ	590	18	90	n.b.

^(a) e.w. = eigen werk, n.b. = niet bepaald^(b) AZ = azijnzuur, MZ = mierenzuur^(c) Zwelgraad in toluen

Uit de ramanspectra kan wel afgeleid worden dat de vinylatiereactie in homogene omstandigheden sneller doorgaat dan in heterogene omstandigheden. In de laatste kolom van bovenstaande tabel wordt voor een aantal reacties de conversie gegeven na 3 uur. Het is duidelijk dat bij een homogene reactie na 3 uur al een conversie van 82% bereikt is, terwijl dit bij de heterogene systemen veel minder is. Bovendien blijkt dat ook hier de zwellingsgraad van de netwerken een invloed heeft. Een hogere zwelgraad in het reactiesolvent leidt tot een snellere conversie van de reagentia.

In een aantal gevallen werd a.h.v. ¹H-NMR de samenstelling van het reactiemengsel bepaald. Door overlap van sommige signalen kon dit echter niet steeds even accuraat gebeuren. Tabel 4.5 geeft een idee van deze samenstelling en bijgevolg van de selectiviteit van de vinylatiereacties.

Tabel 4.5: De additie van mierenzuur of azijnzuur aan fenylacetyleen, gekatalyseerd door al dan niet geïmmobiliseerd $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$

Drager ^(a)	Zuur ^(b)	Zwelgraad ^(c) (w%)	Conv. (%)	Mark. (%)	Anti-Mark. (%)	Dim. (%)
Homogeen ²⁷	MZ	/	95	95	5	0
Homogeen ^(e.w.)	AZ	/	96	65	5	30
PTHF ₆₀₀₀ /PVBCl 25/75	MZ	590	90	75	25	0
PTHF ₂₀₀₀ /PVBCl 50/50	AZ	185	79	55	16	30
PTHF ₃₇₀₀ /PVBCl 25/75	AZ	340	96	67	15	19
Silica (MCM-14) ²⁶	MZ	/	90	81	19	0
Silica (MCM-14) ²⁶	AZ	/	94	66	12	22

^(a) e.w. = eigen werk, n.b. = niet bepaald

^(b) AZ = azijnzuur, MZ = mierenzuur

^(c) Zwelgraad in toluen

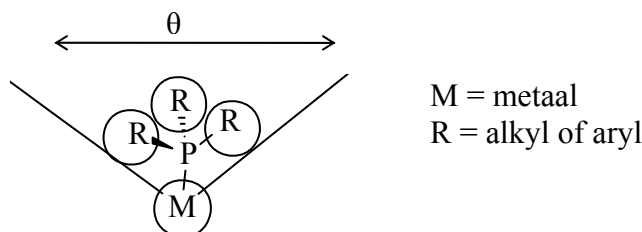
De resultaten uit tabel 4.5 geven aan dat wat de reactie met mierenzuur betreft, zowel in homogene als heterogene omstandigheden geen dimerisatie optreedt. Door heterogenisatie wordt de uitgesproken selectiviteit voor Markovnikov wel wat afgezwakt (25% anti-Markovnikov). De reacties met azijnzuur geven, zoals eerder al vermeld, wel enige dimerisatie. Ook hier wordt bij heterogenisatie iets meer anti-Markovnikovproduct gevormd dan onder homogene omstandigheden het geval was.

4.4.2 Andere testreacties

Het was de bedoeling om naast de vinylatiereactie ook andere testreacties zoals ATRP, RCM en Kharash-additie (ATRA) uit te voeren met de geïmmobiliseerde $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$ -katalysatoren. Na talrijke pogingen met deze verschillende testreacties bleek het trifenylfosfineligand geen goede invloed te hebben op de performantie van $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PR}_3$ -katalysatoren.

In een later stadium van het onderzoek werd in de literatuur (Demonceau et al.) gevonden dat er een verband is tussen de aard van het fosfineligand en het succes van de ATRP-reactie.^{28,29} Enkel fosfines die sterk basisch zijn en die een welbepaalde stericiteit vertonen (d.w.z. waarbij de kegelhoek van het P-ligand tussen 160° en 170° ligt) zorgen voor een goed Ru-katalytisch systeem dat een grote activiteit vertoont en/of zorgen voor een goed gecontroleerde radicalaire polymerisatie. Dit is bvb. het geval voor tricyclohexylfosfine,

triisopropylfosfine en tricyclopentylfosfine. Helaas is dit minder het geval voor trifenylfosfine!



Figuur 4.13: Schematische voorstelling van de ‘Tolman kegelhoek’

Tabel 4.6 geeft een aantal eigenschappen van enkele liganden en de resultaten van de ATRP van MMA waarbij een Ru-katalysator gebruikt wordt met het desbetreffende ligand.

Tabel 4.6: ATRP van MMA gekatalyseerd door $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})(\text{L})]^{(a) 30}$

Ligand	pKa	Θ	Conversie (%)	$M_n^{(b)}$	Mw/Mn	$F^{(c)}$
PCy ₃	9.7	170	100	41 500	1.12	0.95
PiPr ₃	9.0	160	80	40 500	1.10	0.80
PPh ₃	2.73	145	20	25 000	1.60	0.30
PPh ₂ Cy	5.05	153	58	41 000	1.25	0.55

^(a) $[\text{MMA}]_0 : [\text{In}]_0 : [\text{Ru}]_0 = 800:2:1$ (initiator = ethyl 2-bromo-2-methylpropionaat, T = 85°C, reactietijd = 16h)

^(b) Bepaald door GPC met PMMA-standaarden

^(c) initiatorefficiëntie = $M_{n, \text{theor.}} / M_{n, \text{exp.}}$

In tegenstelling met de ATRP van MMA met het homogene $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$, waar een conversie van 20% wordt behaald, bleek VFATRP met het geïmmobiliseerde $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_2$ niet mogelijk. VFATRP werd in dit doctoraatswerk daarom uitgevoerd met katalytische complexen op basis van Cu (zie hoofdstuk 5).

Recent werd echter een ander heterogeen katalytisch systeem gerapporteerd dat in aanmerking zou komen voor immobilisatie op de in dit werk gesynthetiseerde en met PPh_3 gemodificeerde netwerken, nl. $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$.³¹ Dubois et al. immobiliseerden dit katalytisch complex op Ps-netwerken. De ATRP van MMA met deze heterogene systemen bleek succesvol, op voorwaarde dat een kleine hoeveelheid vrij PPh_3 wordt toegevoegd aan het reactiemengsel.

4.5 Besluit

De SPN's met PVBCl als functionele component bleken geschikt voor de immobilisatie van een Ru-katalysator, nl. $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$. De nieuwe geïmmobiliseerde systemen werden succesvol gebruikt voor de vinylatie van fenylacetyleen met mierenzuur of azijnzuur. De conversies die behaald werden met deze heterogene systemen bleken deze behaald met de homogene katalysator te evenaren. De heterogene reactie bleek echter minder snel door te gaan dan de homogene vinylatie. Er was een duidelijke trend dat met de systemen waarbij een minder goed zwellend netwerk (in toluen) als drager van de katalysator optreedt, lagere conversies behaald werden dan met de best zwellende netwerken als drager. Er mag dus gesteld worden dat de zweleigenschappen van de drager wel degelijk een significante invloed hebben op de katalytische performantie.

De heterogene katalytische systemen werden verder, zonder succes, ook nog geprobeerd voor een aantal andere testreacties zoals ATRP van MMA, Kharash additie en RCM. Een betere keuze van het te immobiliseren katalytisch systeem had er waarschijnlijk voor gezorgd dat het nut van de SPN's en hun te variëren eigenschappen verder kon geïllustreerd worden.

4.6 Referenties

- ¹ K. Ivin, J. Mol; '*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation*', Academic Press (1997)
- ² R. Roy, S. Das; *Chem. Commun.*, 519 (2000)
- ³ K. Melis; *doctoraatsthesis, UGent* (2003)
- ⁴ M. Bennet, T. Matheson, G. Robertson; *Inorg. Chem.*, **19**, 1014 (1980)
- ⁵ A. Demonceau, A. Stumpf, E. Saive, A. Noels; *Macromolecules*, **30**, 11 (1997)
- ⁶ T. Opstal, F. Verpoort; *Polym. Bull.*, **50**, 17 (2003)
- ⁷ K. Ivin, J. Mol; '*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation*', Academic Press (1997)
- ⁸ R. Roy, S. Das; *Chem. Commun.*, 519 (2000)
- ⁹ N. Leadbeater, K. Scott, L. Scott; *J. Org. Chem.*, **65**, 3231 (2000)
- ¹⁰ M. Gallop, W. Fitch; *Curr. Op.. Chem. Biology*, **1**, 94 (1997)
- ¹¹ G. Lippens, R. Warrass, J. Wieruszkeski, G. Chessari; *Comb. Chem. & high T. Scr.*, **4**, 333 (2001)
- ¹² M. Shapiro, J. Gounarides; *Biotechnology and bioengineering*, **71** (2), 130 (2000)
- ¹³ J. Martins, F. Mercier, A. Vanderdelden, M. Biesemans, J. Wieruszkeski, E. Humpfer, E. Willem, G. Lippens; *Chem. A Eur. J.*, **8** (5), 3431 (2002)
- ¹⁴ G. Lippens, M. Bourdonneau, C. Dhalluin, R. Warrass, T. Richert, C. Boutillon, M. Piotto ; *Curr. Org. Chem.*, **3**, 147 (1999)
- ¹⁵ K. Elbayed, M. Bourdonneau, J. Furrer, J. Hirschinger, M. Piotto ; *J. Magn. Reson.*, **136**, 127 (1999)
- ¹⁶ L. Vanderhardt, W. Earl, A. Garroway; *J. Magn. Reson.*, **44**, 361 (1981)
- ¹⁷ L. Vanderhardt; in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley & sons: New York, **vol. 5**, 2938 (1996)
- ¹⁸ M. Biesemans, F. Mercier, M. Van Poeck, J. Martins, G. Dumartin, R. Willem; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **14**, 2908 (2004)
- ¹⁹ C. Rupin, P. Dixneuf ; *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6323 (1986)
- ²⁰ K. Melis, F. Verpoort ; *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **194**, 39 (2003)
- ²¹ A. Demonceau, E. Saive, A. De Froidmont, A. Hubert ; *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2009 (1992)
- ²² N. Sakai, K. Nozaki, K. Mashima, H. Takaya ; *Tetrahedron : Assymetry*, **3**, 583 (1992)
- ²³ C. C. Bruneau, M. Neveux, Z. Kabouche, C. Ruppin, P. Dixneuf ; *Synlett.*, 755 (1991)
- ²⁴ C. Bruneau, P. Dixneuf ; *Acc. Chem. Res.*, **32**, 311 (1999)
- ²⁵ C. Bruneau, P. Dixneuf; *Chem. Commun.*, 507 (1997)
- ²⁶ T. Opstal ; *doctoraatsthesis, UGent* (2003)
- ²⁷ M. Neveaux, C. Bruneau, P. Dixneuf ; *Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1197 (1991)
- ²⁸ F. Simal, A. Demonceau, A. Noels ; *Angew. Chemie*, **111**, 559 (1999)
- ²⁹ F. Simal, D. Jan, A. Demonceau, A. Noels; *Can. J. Chem.*, **79**, 529 (2001)
- ³⁰ F. Simal, D. Jan, A. Demonceau, A. Noels; '*Controlled/Living Radical Polymerisation*' ed. By K. Matyjaszewski, chap. 16 (2001)
- ³¹ E. Duquesne, P. Degée, J. Habimana, P. Dubois ; *Chem. Commun.*, 640 (2004)

Hoofdstuk 5

Gesegmenteerde polymeernetwerken als vaste drager voor kopercomplexen

5.1 Inleiding

Als tweede voorbeeld van de immobilisatie van organometaalcomplexen op de eerder gesynthetiseerde dragers, werd gekozen voor de immobilisatie van Cu-complexen. Cu, in combinatie met het juiste ligand, is immers een ideale katalysator voor de zogenaamde populaire Atoom Transfer Radicalaire Polymerisatie (ATRP).

Zoals eerder al vermeld bestaat één van de grootste uitdagingen van ATRP vandaag de dag uit het vermijden van contaminatie van de eindpolymeren door resten van de organometaalcomplexen die worden gebruikt als katalysator. In hoofdstuk 2 werd al een overzicht gegeven van mogelijke, al dan niet efficiënte, oplossingen voor dit probleem, waaruit blijkt dat het immobiliseren van de katalysatoren aan populariteit wint. Deze vaste fase ATRP (VFATRP) blijkt echter in vele gevallen niet zo eenvoudig te verwezenlijken. Vaak gaat deze vorm van heterogene katalyse gepaard met een verlies van controle over de reactie, wat leidt tot polymeren met een polydispersiteit (PD) hoger dan 1.5 en moleculaire gewichten die hoger zijn dan de theoretisch voorspelde. Verschillende onderzoeksgroepen probeerden dit nadeel, vooral te wijten aan diffusieproblemen, op één of andere manier te omzeilen of te vermijden (zie 2.2.3.C). In dit werk wordt optimalisatie van de drager gezien als een mogelijke oplossing voor het gebrek aan controle bij VFATRP.

Dit hoofdstuk beschrijft in de eerste plaats de immobilisatie van een Cu-katalysator op de eerder gesynthetiseerde netwerken. In tweede instantie worden de nieuwe katalytische systemen getest in de ATRP van methyl methacrylaat (MMA) en van styreen (St).

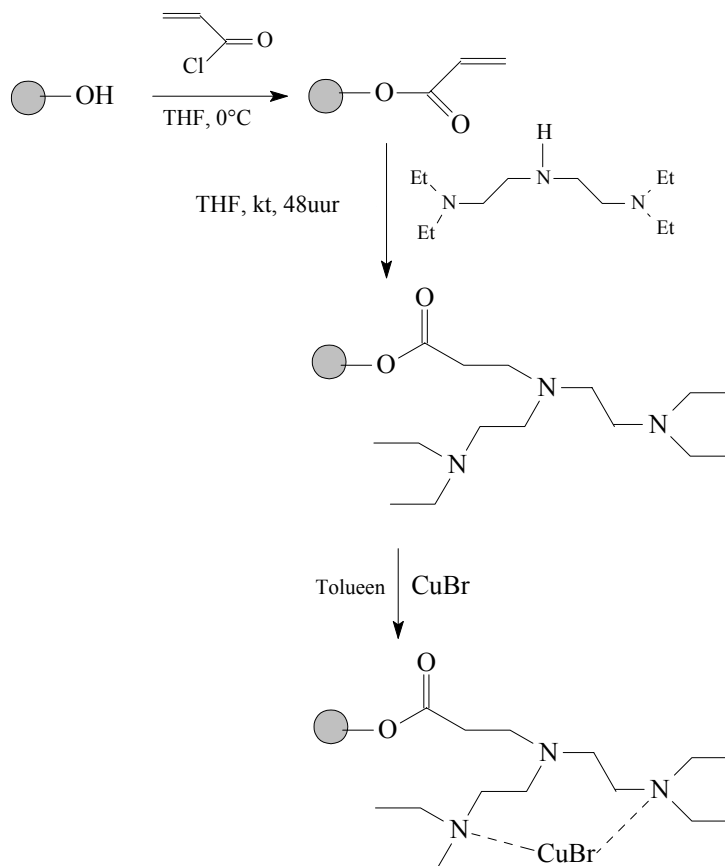
5.2 Immobilisatie van een koperkatalysator

Eén van de belangrijkste componenten van de metaal-gekatalyseerde levende radicalaire polymerisatie is het transitietaalcomplex zelf. Als katalysator induceert het complex een reversibele activatie van de koolstof-halogeen-binding in het slapende species, zodat additie van een monomeer mogelijk wordt, waarna het actieve species weer gedeactiveerd wordt. Als ATRP-katalysator kunnen een aantal transitietaalcomplexen gebruikt worden: Cu, Ni, Fe en Ru zijn veruit de populairste met een grote voorsprong voor Cu. Ook in dit hoofdstuk werd gekozen voor Cu als transitietaal. Naargelang het gebruikte metaalcenter kan een grote variëteit aan liganden gebruikt worden. In hoofdstuk 2 (2.2.2.B) werd hier uitgebreid op ingegaan. De keuze van deze liganden is in dit werk gebaseerd op de mogelijkheid om deze liganden vast te hechten op de gesynthetiseerde netwerken. De keuze viel daarom op tetraëthyldiethyleentriamine (TEDETA) dat kan geïmmobiliseerd worden op SPN's met HEMA als tweede component of de Schiffse base 2-pyridylmethanimine, die kan geïmmobiliseerd worden via de primaire amines die beschikbaar zijn in de dendrimeer-netwerken.

5.2.1 SPN's met PHEMA

De netwerken die in eerste instantie in aanmerking kwamen als drager van een koperkatalysator, zijn de netwerken met PHEMA als functionele component. Bij deze netwerken kan de OH-groep van HEMA immers gemodificeerd worden zodat een ligand kan worden geïmmobiliseerd en een Cu-complex in een later stadium kan worden vastgehecht.

In figuur 5.1 wordt deze modificatie en immobilisatie verduidelijkt: in een eerste stap wordt de hydroxylgroep van HEMA omgezet in een acrylaatgroep. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van acryloylchloride in THF. Via Michaëltype additie kan in een tweede stap N,N,N',N'-tetraëthyldiethylenetriamine (TEDETA) worden vastgehecht aan het netwerk. TEDETA is een goed ligand voor CuBr en vormt samen met dit CuBr een uitstekend katalytisch systeem voor ATRP.



Figuur 5.1 : Modificatie van de netwerken met PHEMA als functionele component en vasthechten van een katalytisch systeem op basis van koper.

FTIR werd gebruikt om de eerste stap, nl. de modificatie van de OH-groepen tot acrylaatgroepen, te volgen. Uit de spectra bleek dat deze eerste modificatiestap quasi volledig doorging. De uiteindelijke hoeveelheid TEDETA op de netwerken werd bepaald a.h.v. elementaire analyse. Tabel 5.1 geeft de resultaten van deze modificatie weer voor enkele SPN's. Het feit dat de experimentele hoeveelheid TEDETA slechts een fractie (tussen 8 en 36 %) van de theoretische hoeveelheid is, is te wijten aan de tweede stap van de modificatie, nl. het vasthechten van TEDETA aan de netwerken via de acrylaatgroepen. Het is opmerkelijk dat het succes van het vasthechten van het TEDETA-ligand samenvalt met de zwelgraad. Bij de netwerken die het best zwellen in THF, het solvent waarin de modificatie plaatsvindt (PTHF₆₀₀₀/PHEMA 50/50 en PTHF₆₀₀₀/PHEMA 60/40), is de opbrengst van de modificatie en immobilisatie het hoogst.

Tabel 5.1: Overzicht van een aantal dragers waarop TEDETA is vastgehecht.

Netwerk	S (w%) in THF	Theor. hoeveelheid TEDETA (mmol/g netw.) ^(a)	Experimentele hoeveelheid TEDETA (mmol/g netw.)	Hoeveelheid TEDETA / Theoretische hoeveelheid (%)
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 25/75	105	5.77	1.46	25.3
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 50/50	170	3.85	1.38	35.8
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 60/40	190	3.08	1.02	33.1
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 50/50	140	3.85	0.65	16.9
PEO ₁₅₀₀ /PHEMA 25/75	70	5.77	0.46	8.0

(a) bij volledige omzettingen

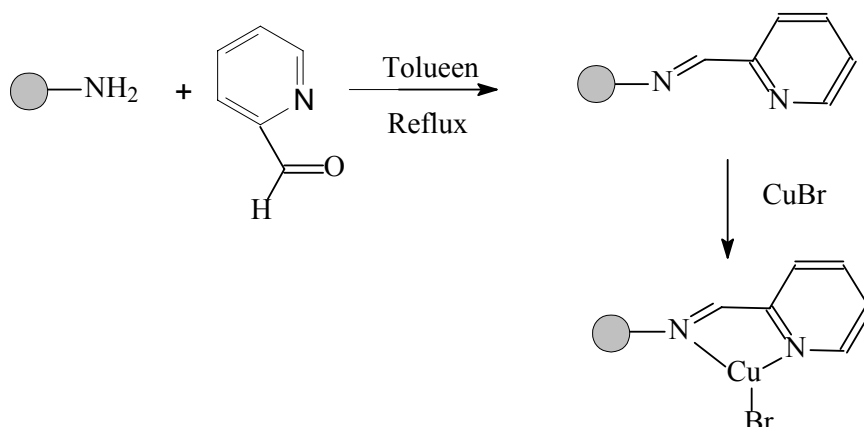
Na het vasthechten van het TEDETA-ligand, kan complexatie met CuBr optreden, waardoor de netwerken een groene kleur krijgen. Figuur 5.2 toont een foto van de gemodificeerde netwerken vóór en na complexatie met CuBr.



Figuur 5.2: PTHF6000/PHEMA60/40 gemodificeerd met TEDETA vóór (links) en na (rechts) complexatie met CuBr.

5.2.2 Netwerken op basis van dendrimeren

De primaire aminegroepen die voorzien worden door de dendrimeren DAB(PA)₁₆ in deze netwerken (zie 3.5), zouden kunnen aanleiding geven tot immobilisatie van een ander katalytisch systeem op basis van CuBr. Het immobilisatiemechanisme dat hiervoor gebruikt werd, werd eerder al gebruikt voor het immobiliseren van een Cu-katalysator op PSt-netwerken en silicagel enerzijds¹ en op JandaJels anderzijds². Een eerste stap bij deze immobilisatie is de reactie van de vrije eindstandige primaire aminegroepen met 2-pyridinecarboxaldehyde tot vorming van een imine. Dit gevormde imine fungeert als Schiffse base en zal in een tweede stap voor complexatie met CuBr zorgen. Figuur 5.3 illustreert deze modificatie en immobilisatie.



Figuur 5.3: Immobilisatie van een CuBr-complex op de PTHF-dendrimeer-netwerken

De vorming van het imine gebeurt door de dendrimeernetwerken met 2-pyridinecarboxaldehyde gedurende 5 uur te refluxeren in toluen. Door middel van ^1H -NMR wordt vervolgens het verdwijnen van het aldehydesignaal van 2-pyridinecarboxaldehyde gevolgd en wordt bijgevolg bepaald hoeveel imine gevormd werd. Gezien de hoge O.F. van de meeste dendrimeer-netwerken in toluen, bleek deze modificatie (5 uur refluxeren in toluen) bijna onmogelijk. Zelfs de netwerken PTHF₃₇₀₀/Den6/1 (O.F.= 3.2) en PTHF₂₀₀₀/Den6/1 (O.F.= 8.8) bleken niet bestand tegen deze modificatie en werden herleid tot poeder. Vermoedelijk is dit te wijten aan het feit dat de netwerken met dendrimeren als verbindingspunten in vergelijking met de SPN's minder goed bestand zijn tegen de osmotische druk die gepaard gaat met het zwelproces in toluen.

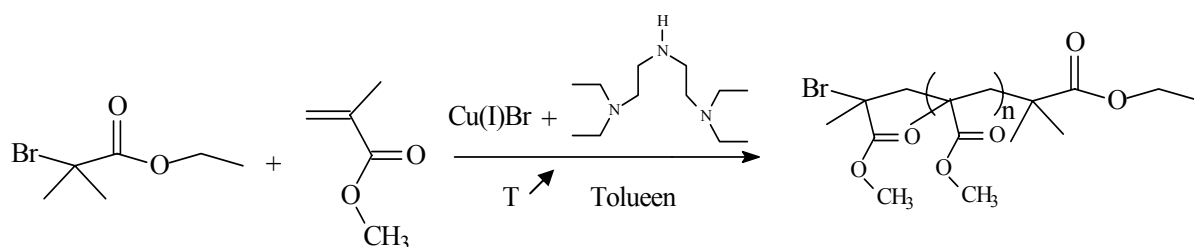
5.3 Katalytische activiteit in ATRP

De netwerken die werden gemodificeerd en functioneren als drager van een kopercomplex werden in deze fase van het onderzoek getest op hun bruikbaarheid en katalytische activiteit in ATRP-reacties. Zoals eerder al vermeld, is de deactivatiestap in het ATRP-proces met geïmmobiliseerde katalytische systemen over het algemeen de bepalende factor. Bij VFATRP ondervindt deze deactivatiestap immers problemen door een verminderde mobiliteit van de katalytische systemen en door een verminderde diffusie van de levende polymeerketens in het reactiemengsel. Door de aard van de drager echter aan te passen, zodat deze een grotere zwelgraad vertoont in het reactiemiddel, wordt er in dit werk gehoopt om deze mobiliteit- en diffusieproblemen te verminderen.

5.3.1 ATRP van MMA

Als eerste testreactie voor de in dit werk geïmmobiliseerde katalytische systemen op basis van CuBr werd in eerste instantie gekozen voor de polymerisatie van MMA. Om een goede evaluatie van de verschillende dragers mogelijk te maken werden eerst de juiste condities voor de ATRP van MMA in homogene omstandigheden onderzocht.

De polymerisaties werden uitgevoerd in toluen. Naar analogie met de geïmmobiliseerde katalytische systemen die later gebruikt zullen worden, werden CuBr als transitie-metaalzout en TEDETA als ligand gebruikt. Er werd gewerkt met een lichte overmaat aan TEDETA om niet-gecomplexed CuBr te vermijden en op die manier een lage initiatie-efficiëntie en een mogelijke contaminatie van het reactieproduct door ongebonden CuBr uit te sluiten. Eerder werd bewezen dat een lichte overmaat TEDETA geen invloed heeft op de polymerisatie.¹² Als initiator werd gekozen voor ethyl-2-bromo-2-methyl-propionaat. Temperatuurscontrole is bij ATRP van groot belang: voor de polymerisatie van MMA werden er testreacties gedaan bij een temperatuur van 50°C of 85°C om de invloed van de temperatuur na te gaan.



Figuur 5.4: Reactieomstandigheden voor ATRP van MMA.

In tabel 5.2 worden de resultaten van enkele testreacties gegeven:

Tabel 5.2: Reactieomstandigheden en analyseresultaten van homogene ATRP van MMA

Nr	$[M]_0:[CuBr]:[I]_0^{(a)}$	Ligand ^(b)	T (°C)	Tijd (min)	Conversie (%) ^(c)	$M_{n,th}^{(d)}$	$M_{n,GPC}^{(e)}$	PD ^(e)	F ^(f)
1	100 : 1 : 1	1.5 eq	85	120	84	8440	9560	1.23	0.88
2	50 : 0.5 : 1	0.75 eq	85	150	87	4360	5360	1.31	0.81
3	50 : 0.5 : 1	0.75 eq	50	150	91	4570	3610	1.63	1.26
4	100 : 1 : 1	1.5 eq	50	120	51	5060	5270	1.85	0.90

(a) $[M]_0$ = beginconcentratie monomeer, $[I]_0$ = initiatorconcentratie ; (b) $[CuBr] : [ligand] = 1 : 1.5$;

(c) bepaald via 1H -NMR ; (d) $M_{n,th} = M_{n,initiator} + (100.12 \cdot \text{conversie} \cdot [M]_0/[I]_0)$; (e) bepaald via GPC ($CHCl_3$ op PMMA-standaarden) ; (f) initiatorefficiëntie $M_{n,th} / M_{n,exp}$

Bij 85°C blijkt de ATRP-reactie zoals verwacht sneller door te gaan en worden over het algemeen hogere conversies behaald dan bij 50°C. Ook de polydispersiteiten van PMMA variëren naargelang de temperatuur waarbij de polymerisatie werd uitgevoerd. De polymerisaties die werden uitgevoerd bij 85°C resulteren in PMMA met een duidelijk lagere polydispersiteit dan de polymerisaties uitgevoerd bij 50°C. Het verschil in polydispersiteiten wijst er op dat de polymerisatie bij 50°C minder gecontroleerd verloopt dan bij 85°C.

De monomeerconcentratie was 4.25M, wat neerkomt op een 30/70 volume%-verhouding MMA/tolueen. Algemeen wordt aangenomen dat een lagere monomeerconcentratie ook aanleiding geeft tot een vermindering van de conversie. In dit werk is een grote hoeveelheid solvent echter belangrijk om, bij de heterogene katalyse, de dragers voldoende te laten zwellen.

Om te bewijzen dat deze polymerisaties wel degelijk een gecontroleerd karakter hebben werden kinetiekstudies uitgevoerd. Hiervoor werd M_n bestudeerd i.f.v. de conversie en $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. de reactietijd. Als de polymerisatie gecontroleerd verloopt, wordt voor de beide gevallen een lineair verloop verwacht. (zie 2.2.2)

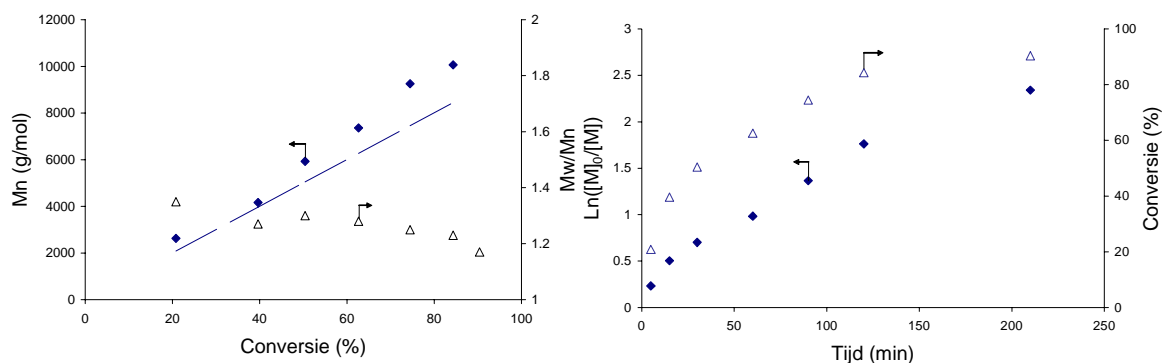
Ook de polydispersiteiten werden gevolgd i.f.v. de conversie.

Tabel 5.3 en figuur 5.5 geven de gegevens weer van ATRP-reactie 1 uit tabel 5.2.

Tabel 5.3: Reactieomstandigheden en analyseresultaten voor reactie 1 uit tabel 5.2.

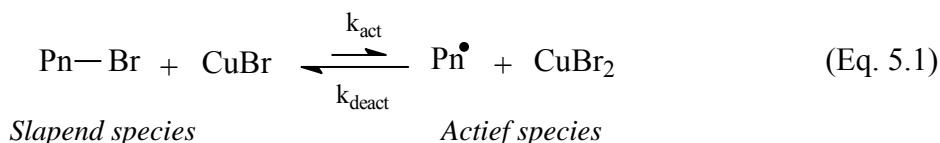
Reactie 1^(a)			
Tijd (min)	Conversie (%)^(b)	$M_{n,GPC}$^(c)	PD^(c)
5	21	2630	1.35
15	40	4170	1.27
30	50	5930	1.30
60	63	7360	1.28
90	75	9260	1.25
120	84	9560	1.23
210	90	10660	1.17

(a) I_0 = ethyl-2-bromo-methyl-propionaat, $[M]_0/[I]/[Cu]/[TEDETA] = 100/1/1/1.5$; (b) bepaald via 1H -NMR ; (c) bepaald via GPC ($CHCl_3$ op PMMA-standaarden)



Figuren 5.5 a en b : M_n en M_w/M_n i.f.v. conversie en $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. tijd voor reactie 1 uit tabel 5.2, I_0 = ethyl-2-bromoisobutryaat, $[M_0]/[I]_0/[TEDETA]/[CuBr] = 100/1/1.5/1$, katalysator = CuBr/TEDETA, monomeer/tolueen = 30/70 v/v, reactietemperatuur = 85°C. De streepjeslijn in figuur a geeft de theoretisch berekende M_n 's weer i.f.v. de conversie.

Zowel het verloop van $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. tijd, als de evolutie van de moleculaire gewichten i.f.v. de conversie verlopen vrij lineair, wat aanwijzingen zijn dat de ATRP van MMA onder deze omstandigheden een levende reactie is. Het valt op dat het lineaire verband van $\ln([M]_0/[M])$ in functie van de tijd optreedt na ongeveer 30 min. De snellere kinetiek aan het begin van de reactie is vermoedelijk te wijten aan de initieel lage concentratie aan deactivator Cu(II)Br₂ in het systeem, waardoor het evenwicht (eq. 5.1) tussen slapend en actief species naar de kant van het actief species ligt. Een lage Cu(II)-concentratie resulteert op die manier in een hoge radicaalconcentratie, wat leidt tot een snellere kinetiek. Deze hoge radicaalconcentratie verhoogt echter ook de kansen op zijreacties en terminaties. Deze zij- en terminatiereacties consumeren radicalen en zorgen op hun beurt voor het genereren van Cu(II). Wanneer op deze manier voldoende Cu(II) is gevormd, kan het evenwicht terug worden ingesteld en krijgt de kinetiek verder een lineair verloop.



M_n verloopt lineair in functie van de conversie, maar de experimentele M_n -waarden wijken meer af van de theoretische waarden naarmate de reactie vordert. Het bekomen van een hoger moleculair gewicht dan verwacht, wijst erop dat de initiatorefficiëntie geen 100% is, zoals globaal gezien ook kan vastgesteld worden uit de laatste kolom van tabel 5.2.

De polydispersiteiten die tijdens deze reactie vastgesteld werden, zijn laag en dalen met de conversie wat wijst op de afwezigheid van ketenbrekende reacties.

Er werd besloten dat voor de heterogene polymerisatiereacties met MMA de reactieomstandigheden zoals beschreven in nr 1 uit tabel 5.3 zullen gebruikt worden. De polymerisatie van MMA wordt voor de rest van dit werk dus uitgevoerd bij 85°C in toluen met $[M]_0:[CuBr]:[I]_0$ gelijk aan 100/1/1 en 1.5eq ligand t.o.v. CuBr.

De ATRP-reactie werd met verschillende SPN's als drager voor de katalysator getest.

ATRP onder heterogene condities.

Tabel 5.4 geeft een overzicht van de gebruikte netwerken, hun zwelgraad en de resultaten die bekomen werden bij hun gebruik in de ATRP van MMA. De netwerken werden voor de modificatie vermalen tot korrels met een diameter van ongeveer 1 mm.

Tabel 5.4: Overzicht van de resultaten van de VFATRP van MMA met enkele polymeernetwerken die gebruikt werden als drager voor het CuBr-katalytisch systeem .

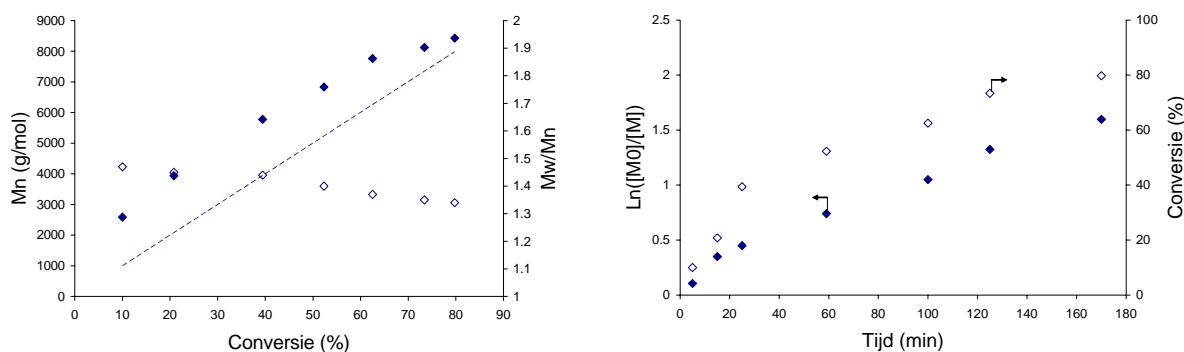
Drager	Zwelgraad in toluen	Tijd (min)	Conversie (%) ^(a)	$M_{n,GPC}^{(b)}$	$M_{n,th}^{(c)}$	$M_w/M_n^{(b)}$
Homogeen	/	210	90	10660	9200	1.17
PTHF ₂₂₀₀ /PHEMA 50/50	60	175	70	6280	7000	1.44
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 25/75	40	120	59	4560	5940	1.37
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 50/50	95	175	69	6990	7600	1.48
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA 60/40	140	170	80	8430	7990	1.34

(a) bepaald via ¹H-NMR ; (b) bepaald via GPC (CHCl₃ op PMMA-standaarden);

(c) $M_{n,theoretisch} = M_{n, initiator} + M_{n,MMA} * conversie * [M]_0/[I]_0$

Uit deze tabel kan men afleiden dat de ATRP-reacties in heterogene omstandigheden nog steeds vrij gecontroleerd verlopen. De polydispersiteiten van de bekomen polymeren zijn weliswaar hoger dan in homogene omstandigheden, maar nog steeds laag genoeg om van een eventuele controle te spreken. Bovendien zijn deze PD's lager dan de PD van PMMA dat bekomen werd door ATRP met een gelijkaardig katalytisch systeem vastgehecht op PS-DVB-netwerken (PD's tot 10!)³ of silica⁵ (PD = 1.4-1.8).

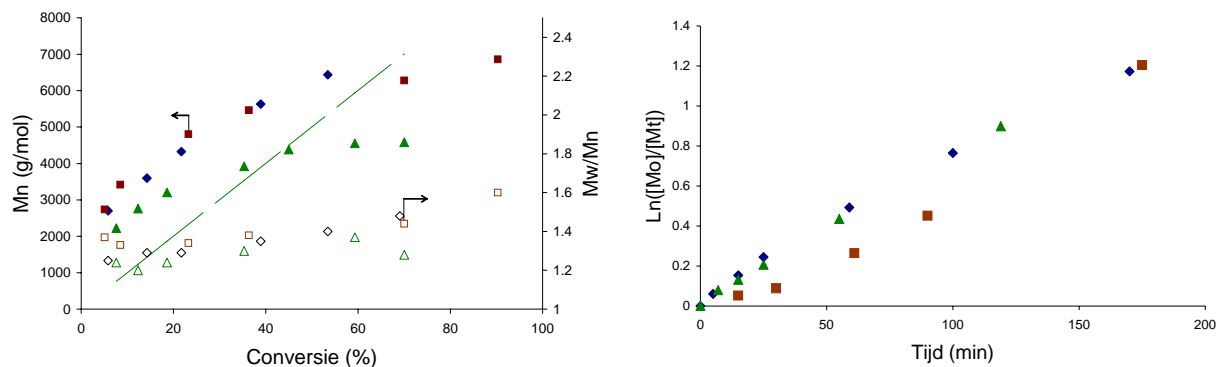
Om het gecontroleerde karakter van elk van de reacties te bepalen en vast te stellen, werden ook hier weer kinetiekstudies uitgevoerd. Figuren 5.6 a en b geven het kinetische verloop en de evolutie van het moleculair gewicht i.f.v. de conversie weer voor een ATRP-reactie waarbij het PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40-netwerk als drager werd gebruikt.



Figuren 5.6 a en b: M_n en M_w/M_n i.f.v. conversie en $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. tijd voor reactie waarbij PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 als drager van het katalytische systeem gebruikt wordt. I_0 = ethyl-2-bromoisobutyrataat, $[M]_0/[I]_0/[CuBr] = 100/1/1$, geïmmobiliseerde katalysator = CuBr/TEDETA, monomeer/tolueen = 30/70 v/v, reactietemperatuur = 85°C

Net zoals bij homogene ATRP (run 1) wordt ook hier een lineair verloop in zowel de M_n -conversie grafiek als in de $\ln([M]_0/[M])$ -tijd grafiek waargenomen. De waarden voor het M_n benaderen de theoretische waarden iets minder goed dan in homogene omstandigheden. Dit wordt vaak waargenomen bij VFATRP en is het resultaat van een minder goede deactivatie van de groeiende polymeerketen.^{4,3,9} Ook de polydispersiteit van het bekomen PMMA is hoger dan in homogene omstandigheden, maar toch nog steeds laag genoeg om van een gecontroleerde radicalaire polymerisatie te spreken. In figuur 5.6.b is duidelijk te zien dat het ongeveer 30 min. duurt voordat het ATRP-evenwicht zich heeft ingesteld en het lineair verloop bekomen wordt, net zoals bij de homogene polymerisatie (run 1). Ook hier is dit vermoedelijk te wijten aan een initieel gebrek aan Cu(II)Br₂. Vergelijking van de kinetische plot van de reactie met het PTHF₆₀₀₀/PHEMA 60/40 netwerk en de kinetische plot onder homogene omstandigheden leert dat de kinetiek van de heterogene reactie iets trager is dan onder homogene omstandigheden, maar nog steeds voldoende snel om binnen een tijdsbestek van 3 uur tot conversies van 80% te komen.

In figuur 5.7 wordt het kinetisch verloop en de evolutie van het moleculair gewicht i.f.v. de conversie van de ATRP-reacties met PTHF₆₀₀₀/PHEMA50/50 (S=150%), PTHF₆₀₀₀/PHEMA25/75 (S=80%), of PTHF₂₂₀₀/PHEMA 50/50-netwerken (S=70%) vergeleken.



Figuren 5.7 a en b: M_n en M_w/M_n i.f.v. conversie en $\ln([M_0]/[M])$ i.f.v. tijd voor reactie waarbij PTHF₆₀₀₀/PHEMA50/50 (◆,◇), PTHF₆₀₀₀/PHEMA25/75 (▲,△) of PTHF₂₂₀₀/PHEMA50/50 (■,□) als drager van het katalytische systeem gebruikt wordt. I_0 = ethyl-2-bromoisobutyrataat, $[M_0]/[I]_0 = 100$, geïmmobiliseerde katalysator = CuBr/TEDETA, monomeer/tolueen = 30/70 v/v, reactietemperatuur = 85°C.

Voor PTHF₆₀₀₀/PHEMA50/50 wordt weer een vrij lineair verband gevonden tussen M_n en de conversie. De M_n benaderen echter minder de theoretische M_n dan het geval was bij PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 en de homogene situatie. De polydispersiteit is hoger in vergelijking met de twee eerder besproken omstandigheden.

Het feit dat de kinetische plot ook lineair verloopt, kan doen besluiten dat de reactie met dit netwerk als drager toch nog steeds een levend karakter vertoont, zij het in mindere mate dan in de vorige twee situaties het geval was.

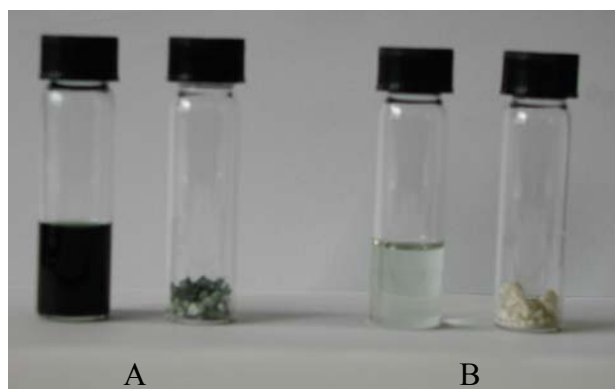
Anderzijds, bij het gebruik van PTHF₆₀₀₀/PHEMA25/75 of PTHF₂₂₀₀/PHEMA50/50 als vaste drager, gaat een groot deel van de controle over de radicalaire polymerisatie verloren.

Het lineaire verband tussen het moleculair gewicht en de conversie gaat duidelijk verloren door enerzijds trage initiatie en anderzijds het optreden van terminatie- en transferreacties. Het feit dat de polydispersiteiten stijgen i.f.v. de conversie bevestigt deze vaststelling. De kinetische plot voor de reactie met PTHF₂₂₀₀/PHEMA50/50 is eveneens niet meer lineair. De waargenomen inductieperiode is een duidelijke aanwijzing voor trage initiatie. Vreemd genoeg vertoont de kinetische plot voor reacties met PTHF₆₀₀₀/PHEMA25/75 wel een lineair verloop. Uit de M_n -conversie-curve blijkt dat er bij deze radicalaire polymerisatie na een conversie van ongeveer 40% geen stijging meer is van het moleculair gewicht.

Het is duidelijk dat het al dan niet gecontroleerde karakter van de ATRP-reactie nauw samenhangt met de zwelgraad van de netwerken in het reactiesolvent. Met het best zwellende SPN in tolueen (PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40) worden de beste resultaten behaald. Als de minst

zwellende SPN's als drager gebruikt worden, is de ATRP-reactie daarentegen minder gecontroleerd.

Het eerste doel van heterogene katalyse en het vasthechten van de Cu-complexen aan een netwerk is uiteraard het vermijden van contaminatie van het eindproduct door het transitie-metaalcomplex. Figuur 5.8 illustreert het verschil tussen een ATRP van MMA in homogene (5.8.A) en heterogene (5.8.B) omstandigheden. Bij ATRP in homogene omstandigheden kleurt het reactiemengsel door de toegevoegde Cu-katalysator sterk groen, waardoor het na afloop van de reactie geprecipiteerde PMMA ook groen gekleurd is. Het reactiemengsel in heterogene omstandigheden daarentegen is slechts heel lichtgroen gekleurd aangezien de geïmmobiliseerde Cu-katalysator op een eenvoudige manier kan gescheiden worden van het reactiemengsel. Deze heterogene aanpak resulteert dan ook in een bijna kleurloos reactieproduct.



Figuur 5.8: Reactiemengsel en uiteindelijke reactieproduct PMMA van een ATRP reactie in A) homogene omstandigheden en B) heterogene omstandigheden met PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 als drager.

De lichte verkleuring, waargenomen bij het heterogene reactiemengsel, wijst op enige uitloging van het CuBr. Ter controle werd via E.A. het Cu-gehalte bepaald in het reactieproduct PMMA. Tabel 5.5 geeft enkele resultaten hiervan weer.

Tabel 5.5: Cu-gehalte in het reactieproduct PMMA

Sample	Cu-gehalte (theoretisch) ^(a) (ppm)	Cu-gehalte (E.A.) (ppm)	Cu-gehalte (w%) ^(b)
Homogeen	6974	n.b.	n.b.
PTHF2200/PHEMA 50/50	9000	1010	11.2
PTHF6000/PHEMA 25/75	10630	1090	10.3
PTHF6000/PHEMA 50/50	9130	775	8.5
PTHF6000/PHEMA 60/40	7903	590	7.5

^(a) Maximaal gehalte Cu in de veronderstelling dat al het geïmmobiliseerde Cu zou losgekomen zijn;

$$= (w_{\text{Cu}} / w_{\text{monomeer}}) / \text{conversie}$$

^(b) Cu-gehalte (E.A.) / theoretisch Cu-gehalte

Het theoretische Cu-gehalte is berekend in de veronderstelling dat al het geïmmobiliseerde Cu zou losgekomen zijn in de polymeeroplossing en terecht kwam in het PMMA. Als de conversie van het monomeer 100% zou zijn en al het Cu in het polymeer bleef, dan zou het Cu-gehalte 6300 ppm zijn. Het maximale Cu-gehalte daalt naarmate de conversie stijgt.

De hoeveelheid Cu in het PMMA van de verschillende heterogene reacties varieert tussen 590 ppm (of 0.059%, w/w Cu in het polymeer) voor de reactie met één van de best zwellende netwerken als drager, tot 1090 ppm (of 0.101w%) voor de reactie met een minder zwellend netwerk als drager. Er is een duidelijk verschil naargelang de zwelgraad van de netwerken.

Met de best zwellende netwerken als drager wordt PMMA bekomen dat slechts 7.5%-8.5% van de theoretisch maximale hoeveelheid Cu bevat. Deze hoeveelheid Cu in het polymeer is vergelijkbaar met de uitloging die wordt waargenomen in gelijkaardige systemen die in de literatuur beschreven worden: Honigfort en Brittain observeerden dat 5 tot 7% van het oorspronkelijke koper in het niet-gezuiverd polymeer achterbleef². Met de systemen van Zhu et al. werd slechts 34 ppm Cu teruggevonden in de polymeren, wat neerkomt op zo'n 2 tot 3% leaching.^{5,6} Jones en Nguyen^{7,8} beschreven systemen waarbij slechts ongeveer 1% van de oorspronkelijke hoeveelheid Cu in het polymeer terechtgekomen was en de groep van Matyjaszewski rapporteerde hoeveelheden Cu in de gevormde polymeren tot zo'n 107 ppm, wat neerkomt op 4.2% van de oorspronkelijke hoeveelheid Cu^{9,10,3}.

De hoeveelheid Cu in het polymeer dat bekomen werd met de minder goed zwellende netwerken is echter veel hoger (10%-11%). Bij deze resultaten dient het volgende opgemerkt te worden: in een poging om het hogere Cu-gehalte in polymeren uit ATRP met minder goede zwelgraden te verklaren, werd bij elk netwerk nagegaan hoeveel CuBr door de netwerken effectief werd opgenomen. Bij de best zwellende netwerken bleek dat slechts 70 tot 80% van het geïmmobiliseerde TEDETA complexeert met Cu. Door een ondermaat CuBr (TEDETA/CuBr 1.5/1) te gebruiken in de ATRP-reacties kan met zekerheid gezegd worden dat praktisch al het toegevoegde CuBr gecomplexed en dus geïmmobiliseerd wordt. Bij de minder goed zwellende netwerken ligt dit een stuk lager (slechts 30 tot 40% van het TEDETA complexeert met CuBr), waardoor er nog vrij CuBr achterblijft in het reactiemengsel en dus in het PMMA terecht komt.

Om dit te vermijden lijkt het beter om, zeker wat de minst zwellende netwerken betreft, in een eerste stap complexatie van het geïmmobiliseerde ligand met het CuBr te laten doorgaan, het overbodige Cu vervolgens te verwijderen (onder N₂) door het SPN verschillende keren te wassen met ontgast solvent, daarna te drogen en te bewaren onder N₂. Nadat het exacte Cu-gehalte op de drager bepaald werd via E.A., kunnen de geïmmobiliseerde katalytische complexen gebruikt worden voor de VFATRP. Hierbij moet steeds worden opgelet dat de geïmmobiliseerde katalysatoren steeds onder stikstofatmosfeer bewaard blijven! Dit werd geprobeerd voor PTHF₆₀₀₀/PHEMA25/75 en PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40. De uiteindelijke polymeren die op deze manier werden bekomen, hadden slechts een Cu-gehalte van resp. 5.0% en 3.5% (in vergelijking met resp. 10.3% en 7.5% uit tabel 5.5).

Omtrent dit uitlogingsprobleem dient nog opgemerkt te worden dat er in de literatuur tot op heden nog geen enkel voorbeeld is van VFATRP waarbij geen uitloging optreedt. Enkele onderzoeksgroepen durven zelfs al te concluderen dat een kleine concentratie aan homogene complexen misschien wel noodzakelijk is voor een goede controle over de polymerisatie in VFATRP.^{7,8,9}

Een ander beoogd voordeel van heterogene katalyse, naast een eenvoudige scheiding tussen het katalytische complex en het reactiemiddel, is een recuperatie en hergebruik van de organometalcomplexen. Ook in dit werk werd nagegaan of het geïmmobiliseerde systeem zijn katalytische activiteit blijft behouden en het m.a.w. mogelijk is het systeem meerdere malen te hergebruiken. Als test hiervoor werd het katalytische systeem op basis van PTHF₆₀₀₀/PHEMA 60/40 gekozen, aangezien hiermee de beste resultaten bekomen werden.

Bij Hong en Matyjaszewski⁹, de groep van Zhu⁵ en bij Jones⁷ et al. wordt de heterogene katalysator soms geregenereerd vóór het hergebruik. Deze regeneratie gebeurt door reductie van Cu(II) tot Cu(I). Hiervoor worden aan de gerecupereerde katalysator koperkrullen (Cu⁰) toegevoegd en wordt het geheel gedurende 24uur geroerd bij 35°C, waarna het katalytisch systeem van de koperkrullen wordt gescheiden met een dikke naald en het katalytisch systeem wordt toegevoegd aan een nieuwe hoeveelheid MMA en initiator. Wat dit doctoraatswerk betreft zijn hierbij twee bemerkingen: enerzijds is het noodzakelijke scheiden van de koperkrullen en de heterogene katalysator in dit werk praktisch minder uitvoerbaar. Bij deze drie onderzoeksgroepen betreft het immers steeds silicapoeder als drager voor de katalysator, wat met een dikke naald makkelijk kan opgezogen worden. In dit werk betreft het echter netwerkdeeltjes van gemiddeld 1 mm diameter. Bovendien mag men niet uit het oog verliezen dat tijdens de hele procedure O₂ zorgvuldig moet vermeden worden!

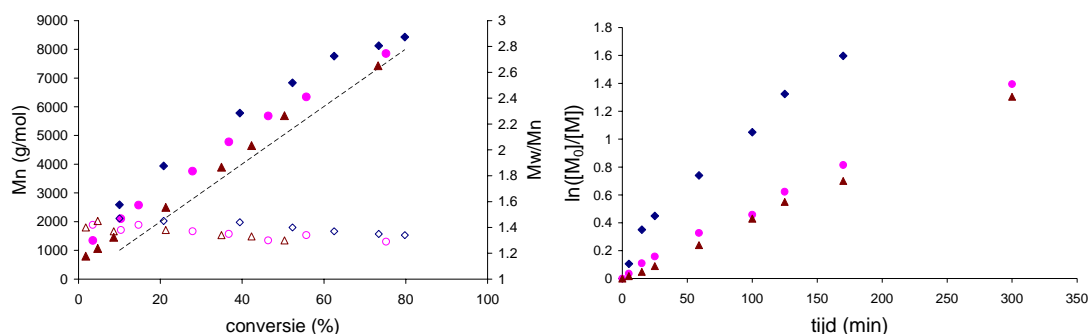
In dit werk wordt de katalysator daarom niet geregenereerd, maar wel, zoals bij een aantal andere groepen^{2,7,11,12,13,14}, gewoon gerecupereerd. Na de eerste ATRP-reactie met het PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40-netwerk als drager, werd het katalytische systeem afgefiltreerd onder N₂, veelvuldig gewassen met ontgast toluen en gedroogd. Vervolgens werd er weer toluen, MMA en initiator toegevoegd en werd de reactie herhaald onder dezelfde omstandigheden. Dit proces werd tenslotte ook nog een derde en een vierde maal herhaald.

Tabel 5.6 geeft de resultaten die behaald werden bij het hergebruik. Figuren 5.9 a en b geven de resultaten die behaald werden bij het eerste en tweede hergebruik (m.a.w. de tweede en derde reactie).

Tabel 5.6: Resultaten van de ATRP-reacties die behaald werden bij hergebruik van het katalytisch systeem (reactietijd = 170 min.).

Nr	Conversie (%) ^(a)	M _{n,th} ^(b)	M _{n,GPC} ^(c)	PD ^(c)
1	80	7930	8430	1.34
2	56	5580	6340	1.34
3	50	5040	5690	1.31
4	45	4520	4850	1.29

(a) bepaald via ¹H-NMR ; (b) M_{n,th} = M_{n,initiator} + (100,12 * conversie * [M]₀/[I]₀) ; (c) bepaald via GPC (CHCl₃ op PMMA-standaarden)



Figuren 5.9 a en b: Hergebruik van het katalytisch systeem met PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 als drager. M_n en M_w/M_n i.f.v. conversie en $\ln([M_0]/[M])$ i.f.v. tijd voor het eerste gebruik (\blacklozen, \blacklozen), het tweede gebruik (en dus eerste hergebruik) (\bullet, \circ) en het derde gebruik (en dus tweede hergebruik) ($\blacktriangle, \triangle$). I_0 = ethyl-2-bromoisobutyraat, $[M_0]/[I]_0 = 100$, geïmmobiliseerde katalysator = CuBr/TEDETA, monomeer/tolueen = 30/70 v/v, reactietemperatuur = 85°C.

Zowel bij het eerste gebruik, als bij hergebruik van het katalytisch systeem toont het moleculair gewicht i.f.v. de conversie een lineair verloop en blijft de PD in alle polymerisaties vrij laag. Opvallend hierbij is dat de moleculaire gewichten die werden bekomen bij het hergebruik van de katalysator, het theoretische moleculaire gewicht beter benaderen dan bij het eerste gebruik. De katalysator vertoont bij hergebruik m.a.w. een betere initiatorefficiëntie. Ook de $\ln[M_0]/[M]$ -tijd grafieken vertonen voor de herbruikte katalysator een lineair verloop. In tegenstelling tot bij het eerste gebruik, waar zoals eerder al vermeld initieel een snellere kinetiek optreedt, blijkt de kinetiek bij hergebruik onmiddellijk gecontroleerd te zijn.

Zowel de verbetering van de initiatorefficiëntie als de betere controle vanaf het begin van de reactie worden toegeschreven aan het feit dat, in tegenstelling tot bij het eerste gebruik, er bij hergebruik wel reeds voldoende deactivator CuBr₂ aanwezig is. Dit zorgt ervoor dat vanaf het begin van de reactie het evenwicht tussen actieve en slapende species kan worden ingesteld, waardoor radicalaire terminatiereacties verminderd worden en de reactie van in het begin gecontroleerd verloopt.

Eerdere studies bij homogene ATRP toonden al aan dat door toevoegen van CuBr₂ aan het begin van de polymerisatie de initiële controle van de polymerisatie vergroot wordt^{15,16}.

Het is ook opvallend dat, hoewel de ATRP-reactie ook bij hergebruik gecontroleerd blijkt te verlopen, er wel een vermindering van de katalytische activiteit optreedt. Reden hiervoor is

dat door de aanwezigheid van CuBr_2 bij hergebruik, het evenwicht tussen actieve en slapende species meer naar de kant van de slapende species verschuift. Hierdoor worden er dus minder vrije radicalen gevormd en zal de polymerisatie minder snel gebeuren ($r \sim k_p [P^*]$).^{17,18} Bij een derde en vierde gebruik is er wat betreft katalytische activiteit een kleiner verschil met het tweede gebruik waarneembaar. De vermindering die toch optreedt kan ofwel te wijten zijn aan polymeer in het netwerk dat niet volledig weggewassen kan worden en bijgevolg de toegang tot de katalytische complexen iets meer bemoeilijkt ofwel aan uitloggen van de katalysator.

Vergelijking van al deze behaalde resultaten met de resultaten die werden behaald met andere, eerder in de literatuur gerapporteerde, dragers (St-DVB, JandaJel en silica), leert ons dat de best zwellende systemen uit dit werk de resultaten uit de literatuur benaderen en op sommige vlakken evenaren. Brittain² slaagde er in om MMA te polymeriseren met een TEDETA/CuBr systeem dat geïmmobiliseerd werd op de JandaJels. De resultaten die hiermee behaald werden, waren een stuk beter dan de resultaten die tot dan behaald werden met Cu-complexen die geïmmobiliseerd waren op de klassieke Merrifield netwerken (In sommige gevallen werden zelfs PD's tot 10 waargenomen!).³ Dit is toe te schrijven aan de gebruikte, meer flexibele vernetter op basis van PTHF, waardoor de JandaJels een grotere compatibiliteit en een beter zwelgedrag vertoont, wat de diffusieproblemen vermindert. Na 8uur werd PMMA bekomen met een zeer goede initiatorefficiëntie, een nauwe PD (tot 1.20) en een conversie van 76%. Het grote verschil met ons werk is de tijdsduur om hoge conversies te halen. Met PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 bvb. worden gelijkaardige resultaten bekomen, maar wordt onder dezelfde omstandigheden reeds na 3uur een conversie van 75% bekomen. De VFATRP verloopt met dit netwerk als drager dus sneller dan met de JandaJels als drager.

Shen et al.^{5,13} immobiliseerde TEDETA/CuBr op silica, al dan niet met een PEG-spacer. Het bekomen PMMA had, afhankelijk van de reactiecondities, een PD tussen 1.3 en 1.6. Na een 4-tal uur werd PMMA bekomen met een goede initiatorefficiëntie en een conversie van 80%. Met de in dit werk gesynthetiseerde netwerken als drager wordt dit resultaat geëvenaard.

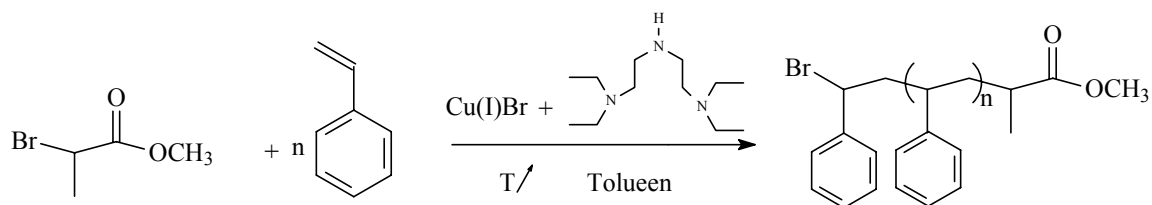
5.3.2 ATRP van styreen

Naast MMA werd ook de mogelijkheid tot ATRP van styreen getest. Styreen is één van de eerste monomeren die werden onderzocht voor ATRP. De algemene interesse voor ATRP van

dit monomeer is enerzijds te wijten aan het belang van deze monomeerklasse en anderzijds aan het gemak waarmee dit monomeer zich tot ATRP leent.^{19,20}

Net zoals bij MMA werden eerst de juiste omstandigheden bepaald voor de homogene ATRP van styreen met TEDETA als ligand en CuBr als transitietmetaalzout.

Als initiator werd voor ATRP van St gekozen voor methyl-2-bromopropionaat (MBP). Aangezien één van de doelstellingen van dit werk was om netwerken te synthetiseren met verschillende zwelgraden die kunnen gebruikt worden in verschillende solventen, werd bij de ATRP van styreen geëxperimenteerd met zowel toluen als aceton als solvent. Voor de ATRP van St ligt de reactietemperatuur best tussen 100°C en 120°C.²¹



Figuur 5.10: Reactieschema voor ATRP van styreen.

Tabel 5.7 geeft enkele resultaten van homogene ATRP-reacties van St:

Tabel 5.7: Reactieomstandigheden en analyseresultaten voor enkele homogene ATRP-reacties van styreen.

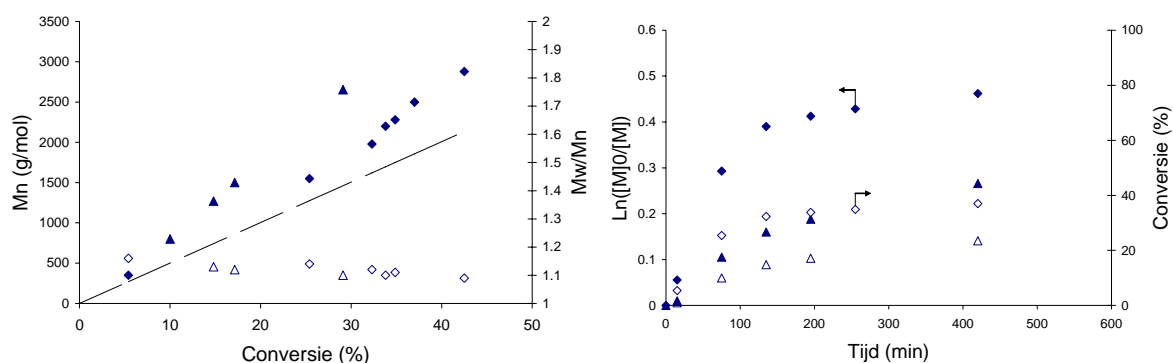
Nr	$[M]_0:[I]_0:[CuBr]:[L]$ ^(a)	Solvent ^(b)	T (°C)	Tijd (min)	Conversie (%) ^(c)	$M_{n,th}$ ^(d)	$M_{n,GPC}$ ^(e)	PD ^(e)
1	50 : 1 : 0.75 : 1	70v% Tol	100	210	28	1460	1200	1.12
2	50 : 1 : 1 : 1.5	70v% Tol	100	195 1200	34 43	1700 2140	2200 2880	1.10 1.09
3	50 : 1 : 2 : 3	70v% Tol	100	195 1200	17 29	860 1460	1500 2650	1.11 1.10
4	50 : 1 : 0.75 : 1	25v% Ace	(f)	210	74	3800	3700	1.12
5	50 : 1 : 0.75 : 1	50v% Ace	(f)	210	n.b.	n.b.	950	1.22
6	50 : 1 : 1 : 1.5	50v% Ace	(f)	240 1200	23 72	1200 3720	1084 4260	1.11 1.08
7	50 : 1 : 2 : 3	50v% Ace	(f)	195	20	980	2290	1.10

(a) $[M]_0$ = beginconcentratie monomeer, $[I]_0$ = initiatorconcentratie, $[CuBr]$ = concentratie CuBr, $[L]$ = ligandconcentratie ; (b) Tol = toluen, Ace = aceton; (c) bepaald via ¹H-NMR ; (d) $M_{n,th} = M_{n,initiator} + (104 \cdot \text{conversie} \cdot [M]_0/[I]_0)$; (e) bepaald via GPC (CHCl₃ op PSt-standaarden) ; (f) refluxtemperatuur van het aceton/monomeermengsel.

Uit tabel 5.7 zijn een aantal trends waarneembaar:

Zowel met aceton als met toluen als solvent wordt er PSt bekomen met nauwe polydispersiteiten en kan de ATRP van styreen dus gecontroleerd verlopen. De hoeveelheid solvent heeft een invloed op de snelheid van de polymerisatie. Hoe hoger de monomeerconcentratie, hoe sneller de reactie verloopt. Zo verloopt de ATRP van styreen met 25v% aceton opmerkelijk sneller dan met 50v%. Deze toegenomen snelheid gaat evenwel gepaard met een hogere viscositeit, in die mate dat een heterogene reactie met slechts 25v% aceton quasi onmogelijk is. Meer dan 50v% aceton daarentegen blijkt nefast te zijn voor de oplosbaarheid van het gevormde hydrofobe PSt en is dus niet aan te raden. Vermoedelijk zal, aangezien ATRP met aceton doorgaat onder reflux, zelfs 50v% aceton onvoldoende zijn om gecontroleerde VFATRP te kunnen uitvoeren. Daarnaast dient ook nog opgemerkt te worden dat in het geval van aceton als solvent, de hoeveelheid solvent een invloed zal hebben op de reactietemperatuur. De reactietemperatuur is immers op ieder moment gelijk aan de refluxtemperatuur van het aceton/styreenmengsel.

De ATRP-reactie van St werd uitgevoerd met verschillende verhoudingen CuBr/I. Er werd waargenomen dat een hogere concentratie aan CuBr t.o.v. de initiator de initiatorefficiëntie niet ten goede komt. Wanneer een $[I]_0:[CuBr]$ -verhouding van 1:2 genomen wordt is het verschil tussen $M_{n,GPC}$ en $M_{n,th}$ veel groter dan voor een verhouding $[I]_0:[CuBr]$ 1:1 of 1:0.75. Ook bij deze reacties werd het levend karakter van de ATRP-reacties nagegaan a.h.v. kinetiekstudies. Figuren 5.11 a en b tonen het kinetisch verloop en de evolutie van het moleculair gewicht i.f.v. de conversie voor reacties 2 en 3 uit tabel 5.7.



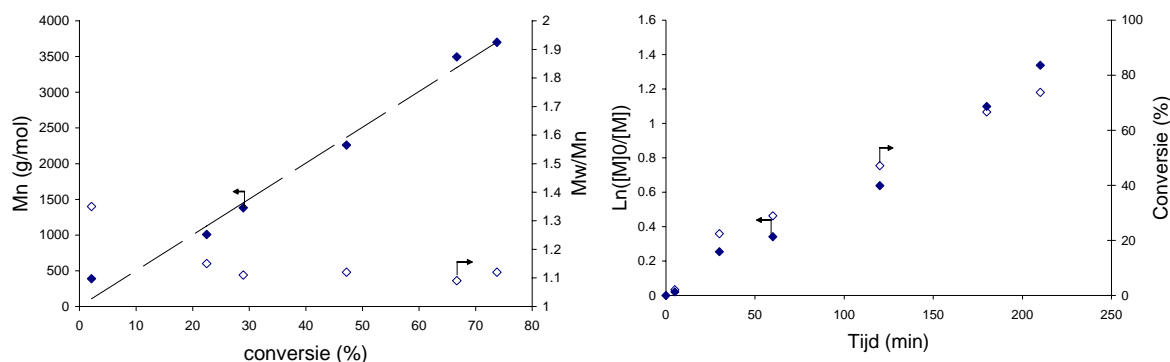
Figuren 5.11 a en b : M_n en M_w/M_n i.f.v. de conversie en $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. de tijd voor homogene ATRP-reactie van styreen met MBP als initiator. $[M]_0:[I]:[CuBr]:[L] = 50:1:2:3$ in 70v% toluen (Reactie 3: \blacktriangle , \triangle) en $[M]_0:[I]:[CuBr]:[L] = 50:1:1:1.5$ in 70v% toluen (Reactie 2: \blacklozenge , \lozenge)

Hoewel het verloop van M_n in functie van de conversie in beide gevallen niet perfect lineair is, is het toch duidelijk dat M_n toeneemt met de conversie. Het feit dat de experimentele M_n 's van reactie 2 de theoretische M_n 's beter benaderen dan in het geval van reactie 3 duidt op het feit dat reactie 2 ($f=0.74$) een grotere initiatorefficiëntie vertoont dan reactie 3 ($f=0.55$).

Ook het kinetisch verloop is voor beide reacties niet perfect lineair. Bij reactie 2 uit tabel 5.7 verstoren terminatie- en transferreacties duidelijk het lineaire karakter van de reactie. Dit kan verklaard worden door de grote hoeveelheid solvent: door solvent is het reactiemiddel minder viskeus dan in bulk en kunnen groeiende ketens makkelijker diffunderen, wat mogelijke terminatie bevordert.

Bij reactie 3 is er wel sprake van lineariteit, al merken we ook hier, net zoals bij de homogene ATRP van MMA, een initieel hogere reactiesnelheid. Verder dient opgemerkt te worden dat de ATRP van styreen in 70vol% toluen vrij traag gebeurt: na 20uur wordt er bij reactie 2 slechts een conversie van 42.5% gehaald en bij reactie 3 zelfs slechts 29.1%. Deze omstandigheden (TEDETA als ligand, 70v% toluen) blijken dus niet ideaal.

Figuren 5.12 a en b tonen het kinetisch verloop en de evolutie van het moleculair gewicht in functie van de conversie voor reactie 4 uit tabel 5.7, nl. ATRP van St in 25v% aceton.



Figuur 5.12 a en b : M_n en M_w/M_n i.f.v. de conversie en $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. de tijd voor homogene ATRP-reactie van styreen met MBP als initiator in 25v% aceton. Reactieomstandigheden: $[M_0]:[i]:[CuBr]:[L] = 50:1:0.75:1$ in 25v% aceton

Zowel het verloop van M_n i.f.v. de conversie als het verloop van $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. de tijd zijn hier lineair. Er is bovendien een uitstekende overeenkomst tussen de experimentele en de theoretische M_n 's, wat wijst op een uitstekende initiatorefficiëntie, en de polydispersiteiten blijven gedurende de hele reactie laag. De ATRP-reactie in 25v% aceton blijkt sneller te verlopen dan in toluen.

ATRP onder heterogene omstandigheden

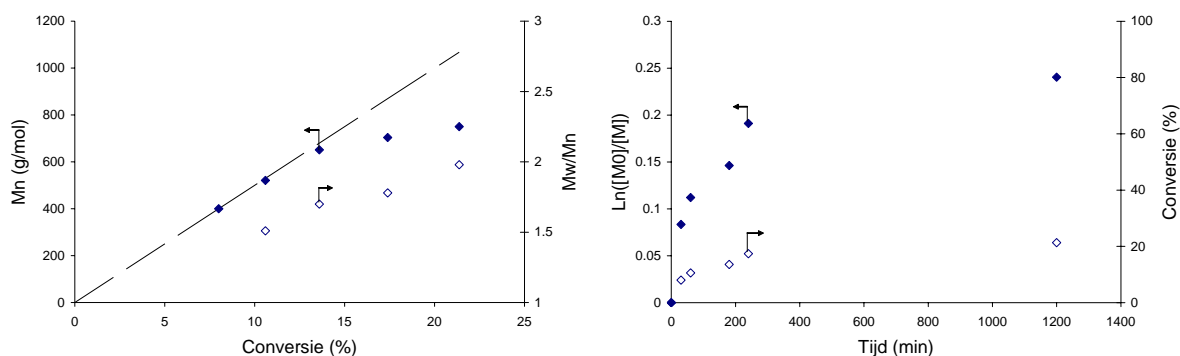
Zoals al werd vermoed, bleek de VFATRP van St in aceton niet mogelijk. Aangezien de VFATRP in aceton doorgaat onder reflux en er maximaal 50v% kan worden toegevoegd, kregen de netwerken niet voldoende de kans om te zwellen en bleven de katalytische complexen weinig bereikbaar, waardoor er nauwelijks polymerisatie optrad. VFATRP van St in 70v% toluen werd geprobeerd met PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 als drager. Dezelfde reactieomstandigheden als reactie 3 uit tabel 5.7 werden gebruikt: $[M]_0:[I]:[CuBr]:[L] = 50:1:2:3$ in 70v% toluen. Tabel 5.8 geeft enkele resultaten. Figuren 5.13 a en b geven het resultaat van de kinetiekstudies weer.

Tabel 5.8: overzicht van de resultaten van de VFATRP van styreen met enkele polymeernetwerken die gebruikt werden als drager voor het CuBr-katalytisch systeem (T=100°C).

Drager	Zwelgraad in toluen	Tijd (min)	Conversie (%) ^(a)	$M_{n,th}^{(b)}$	$M_{n,GPC}^{(c)}$	PD ^(c)
Homogeen	/	195	17	860	1500	1.11
		1200	29	1460	2650	1.10
PTHF ₆₀₀₀ /PHEMA60/40	140	240	17	870	700	1.76
		1200	21	1070	750	1.98

(a) bepaald via ¹H-NMR ; (b) $M_{n,th} = M_{n,initiator} + (104 * \text{conversie} * [M]_0/[I]_0)$; (c) bepaald via GPC (CHCl₃ op PSt-standaarden)

Figuren 5.13 a en b geven het kinetisch verloop weer voor deze VFATRP-reactie:



Figuur 5.13 a en b : M_n en M_w/M_n i.f.v. de conversie en $\ln([M]_0/[M])$ i.f.v. de tijd voor de VFATRP-reactie van styreen met MBP als initiator in 70v% toluen met PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 als drager van de katalysator. Reactieomstandigheden: $[M]_0:[I]:[CuBr]:[L] = 50:1:2:3$ in 70v% toluen bij 100°C.

Uit deze figuren blijkt dat, zoals al vermoed werd door o.a. de hoge polydispersiteiten, deze heterogene reactie niet gecontroleerd verloopt. Uit beide figuren is duidelijk te zien dat er terminatie optreedt. Ook het feit dat de polydispersiteiten stijgen met de conversie wijst op een gebrek aan controle over de polymerisatie. Ook in de literatuur is tot op heden nog geen gecontroleerde VFATRP-reactie van St gerapporteerd met een geïmmobiliseerd TEDETA-CuBr-complex.

5.4 Besluit

Het immobiliseren van Cu-complexen op de in dit werk gesynthetiseerde SPN's is een tweede toepassingsmogelijkheid die werd onderzocht.

De netwerken met HEMA als functionele component werden gebruikt voor de synthese van een TEDETA-complex. In een eerste stap werden de HEMA-netwerken gemodificeerd en werd vervolgens een ligand, TEDETA, via een Michaëladditie op de drager geïmmobiliseerd. In een tweede stap werd het CuBr vastgehecht door complexatie met het geïmmobiliseerde TEDETA-ligand. Er werd hierbij vastgesteld dat de zwelgraad van de dragers op deze modificatie en immobilisatie een invloed heeft: op de best zwellende netwerken kon het meest TEDETA geïmmobiliseerd worden.

Deze nieuwe heterogene katalytische systemen werden gebruikt voor VFATRP. In eerste instantie werden de reactiecondities geoptimaliseerd voor de homogene ATRP van MMA. De reactiecondities waarmee de beste resultaten behaald werden, werden gebruikt voor de VFATRP met de HEMA-netwerken als dragers. De resultaten bleken afhankelijk te zijn van de zweleigenschappen van de dragers. De best zwellende netwerken leiden tot goed gecontroleerde VFATRP met vorming van PMMA's met een gecontroleerd Mn en een nauwe PD als resultaat. VFATRP met de minder goed zwellende netwerken als drager daarentegen bleek minder gecontroleerd te verlopen.

Twee voordelen van deze VFATRP werden nader bekeken: nl. het reduceren van contaminatie van het polymeer door de transitimetalen van het katalytisch complex en een eventuele recuperatie en hergebruik. Bij VFATRP met de best zwellende netwerken, bevatte het PMMA slechts een kleine hoeveelheid Cu, vergelijkbaar met wat in de literatuur beschreven is. In vele gevallen bleef meer dan 95% van het oorspronkelijke Cu op de drager

vastgehecht. Ook wat de contaminatie betreft, bleek de zwelgraad een invloed te hebben, aangezien de minst zwellende netwerken tot iets meer contaminatie leiden. De katalytische systemen met PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 werden tot vier maal gerecupereerd en hergebruikt zonder verlies van het gecontroleerde karakter van de ATRP-reactie.

In navolging van het succes van de VFATRP van MMA, werd ook de VFATRP van St onderzocht. Om het effect van de zwelgraad ten volle te onderzoeken, werd in eerste instantie gedacht aan de VFATRP van St in aceton. Helaas kan slechts 50v% aceton toegevoegd worden, wat te weinig bleek te zijn voor VFATRP. De VFATRP van St in toluen bleek geen succes o.w.v. het optreden van terminatiereacties.

Algemeen kan besloten worden dat de in dit werk geïmmobiliseerde systemen zich lenen tot immobilisatie van katalysatoren, in dit geval een TEDETA-CuBr-complex. Deze geïmmobiliseerde katalysatoren werden met succes gebruikt in de VFATRP van MMA en konden gerecupereerd en hergebruikt worden. De zwelgraad van de drager bleek van groot belang voor de katalytische performantie van de nieuwe systemen. De resultaten die met deze netwerken als drager behaald werden evenaren eerder gerapporteerde resultaten met andere dragers (PS, Silica, JandaJel). Gezien hun chemische opbouw laten ze echter makkelijker toe in te spelen op de reactieomstandigheden, waarbij steeds een zo hoog mogelijke zwelgraad van de drager moet nagestreefd worden. Dit concept kan voor een brede waaier aan monomeren die met ATRP polymeriseerbaar zijn, ingezet worden.

5.5 Referenties

- ¹ D. Haddleton, D. Kukulj, A. Radigue ; *Chem. Commun.*, **99** (1999)
- ² M. Honigfort en W. Brittain; *Macromolecules*, **36**, 3111 (2003)
- ³ G. Kickelbick, H. Paik, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, **32**, 2941 (1999)
- ⁴ S. Liou, J. Rademacher, D. Malaba, W. Brittain ; *Macromolecules*, **33**, 4295 (2000)
- ⁵ Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton; *J. Polym.Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1051 (2001)
- ⁶ Y. Shen, S. Zhu; *Macromolecules*, **34**, 8603 (2001)
- ⁷ J. Nguyen, C. Jones; *J. Polym. Sci. : Part A : Pol. Chem.*, **42**, 1384 (2004)
- ⁸ J. Nguyen, C. Jones; *Macromolecules*, **37**, 1190 (2004)
- ⁹ S. Hong, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, **35**, 7592 (2002)
- ¹⁰ S. Hong, H. Paik, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, **34**, 5099 (2001)
- ¹¹ Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton; *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1387 (2000)
- ¹² Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton; *Macromolecules*, **33**, 5427 (2000)
- ¹³ Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton; *Macromolecules*, **34**, 5812 (2001)
- ¹⁴ D. Haddleton, S. Jakson, S. Bon; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1542 (2000)
- ¹⁵ A. Snijder, B. Klumperman, R. Van der Linde ; *Macromolecules*, **35**, 4785 (2002)
- ¹⁶ H. Zhang, B. Klumperman, W. Ming, H. Fischer; *Macromolecules*, **34**, 6169 (2001)
- ¹⁷ K. Matyjaszewski; *Controlled Radical Polymerisations*, American Chemical Society: Washington DC, Vol. **685** (1997)
- ¹⁸ S. Zhu ; *Macrom. Theory Simul.*, **8**, 29 (1999)
- ¹⁹ J. Wang, K. Matyjaszewski ; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995)
- ²⁰ K. Bernaerts, E. Schacht, E. Goethals, F. Du Prez; *J. Polym. Sci., part A : Polym. Chem.*, **41**, 3206 (2003)
- ²¹ J. Wang, K. Matyjaszewski ; *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995)

Hoofdstuk 6

Experimenteel gedeelte

6.1 Zuivering van solventen

Dichloormethaan

Dichloormethaan (CH_2Cl_2 kpt= 40°C) wordt gedurende vier uur gerefluxt op calciumhydride, gevolgd door een destillatie over calciumhydride. CH_2Cl_2 wordt bewaard op calciumhydride en voor gebruik opnieuw gedestilleerd.

Tolueen

Tolueen (kpt= 110°C) wordt door reflux op natrium gedroogd. Na toevoegen van benzofenon geeft de oplossing enkel onder droge omstandigheden een blauwe kleur. Voor gebruik wordt het gekookt onder reflux en dan droog afgedestilleerd.

Diëthylether

Diëthylether (kpt= 35°C) wordt door reflux gedroogd op natrium en vervolgens afgedestilleerd. Het solvent wordt net als tolueen bewaard op natrium in aanwezigheid van benzofenon. Voor gebruik wordt het gekookt onder reflux tot blauwkleuring aangeeft dat het solvent droog is en vervolgens afgedestilleerd.

Tetrahydrofuran

(THF, kpt= 66°C , M= 72.11 g/mol, d= 0.886 g/ml)

Tetrahydrofuran wordt door reflux op natrium gedroogd tot blauwkleuring met benzofenon, gevolgd door destillatie juist voor gebruik.

6.2 Zuivering van reagentia

Acrylzuur

(kpt= 148°C , M= 72 g/mol, d=)

Acrylzuur wordt gezuiverd door een vacuümdestillatie met een spatelpunt fenothiazine als inhibitor. Het gedestilleerde acrylzuur wordt onder N₂ bewaard in de koelkast.

Acryloylchloride

(AC, kpt= 65°C, M= 195.06 g/mol, d= 1.329 g/ml)

Wordt gezuiverd door destillatie in aanwezigheid van een spatelpunt fenothiazine. Na destillatie wordt AC bewaard in de koelkast onder N₂.

2-bromoëthylbenzeen

(M= 185.07 g/mol, d= 1.355 g/ml)

Wordt niet gezuiverd, enkel ontgast voor gebruik

DAB-Am-16

(Polypropyleenimine hexadecaïne dendrimeer Generatie 3, M= 1687 g/mol)

Werd aangekocht bij Aldrich en gebruikt zonder zuiveren. DAB-Am-16 wordt bewaard in de koelkast.

Di-μ-chlorobis(p-cymeen)chlororuthenium(II)

(Ru-dimeer, M= 611.94 g/mol)

Werd gebruikt zoals ontvangen van Aldrich

Ethyl-2-bromo-methyl-propionaat

(ethyl-2-bromoisobutyraat, kpt= 65°C, M= 195,06 g/mol, d= 1,329g/ml)

Wordt gebruikt zonder zuiveren.

Fenylacetyleen

Fenylacetyleen 98% (kpt= 142-144°C, M= 102.14 g/mol, d= 0.930 g/ml) wordt aangekocht bij Aldrich en zonder verdere zuivering gebruikt.

Hydroxyethylmethacrylaat

(HEMA, kpt= 67°C bij 3.5 mm Hg, M= 130.14 g/mol, d= 1.073 g/ml)

HEMA wordt gezuiverd door volgende procedure:

HEMA wordt opgelost in water en vijf maal geëxtraheerd met cyclohexaan. De waterfase die HEMA bevat wordt verzadigd met NaCl en vervolgens vijf maal geëxtraheerd met ether. De

etherfase wordt gedroogd op magnesiumsulfaat. Na afdampen van de ether, wordt HEMA tenslotte gedestilleerd onder vacuüm na toevoegen van een spatelpunt *ter*-butylcatechol als inhibitor. HEMA wordt onder argon bewaard in de koelkast.

Isobutylvinylether

(IBVE, kpt= 87°C, M= 110.16 g/mol, d= 0.768 g/ml)

Wordt door reflux gedroogd op CaH₂ en verder gezuiverd door destillatie onder argon. Het wordt vervolgens bewaard op Na in aanwezigheid van benzofenon. Net voor gebruik wordt het gekookt onder reflux en afgedestilleerd.

Kaliumdifenylfosfine

(KPPH₂, M= 224 g/mol, d= 0.929 g/ml)

Wordt aangekocht als een 5M oplossing in THF onder argon en zonder verdere zuivering gebruikt. Wordt bewaard onder argon.

Koper(I)bromide

(CuBr, M= 143,45 g/mol)

Koper(I)bromide wordt gezuiverd door 24h te roeren over ijsazijn waardoor het aanwezige Cu(II)Br₂ wordt gecomplexeerd door het azijnzuur en oplost in het ijsazijn. Het CuBr wordt afgefiltreerd en het opgeloste Cu(II)Br₂ wordt samen met de resten ijsazijn veelvuldig gewegwassen met ethanol en daarna met diëthylether. Drogen gebeurt in een vacuümoven bij 70°C. Het bekomen product wordt bewaard in het donker onder stikstofatmosfeer.

Methacryloylchloride

(MAC, kpt= 95°C, M= 104.54 g/mol, d= 1.080 g/ml)

MAC wordt gezuiverd door destillatie in aanwezigheid van fenothiazine.

Methylmethacrylaat

(MMA, kpt= 100°C, M= 100.12 g/mol, d= 0.936 g/ml)

MMA wordt gedurende drie uur gerefluxt op CaH₂ in de aanwezigheid van fenothiazine als inhibitor. Na destillatie wordt MMA onder stikstofatmosfeer bewaard in de koelkast.

2-pyridinecarboxaldehyde

(kpt= 181°C, M= 107.11 g/mol, d= 1.126 g/ml)

2-pyridinecarboxaldehyde wordt gezuiverd door vacuümdestillatie.

Styreen

(St, kpt= 145°C, M= 104 g/mol, d= 0.909 g/ml)

Als monomeer voor ATRP: St wordt gezuiverd over een basisch Al_2O_3 om de inhibitor te verwijderen.

Als comonomeer in de netwerken: St wordt gezuiverd door destillatie onder vacuüm op fenothiazine.

In beide gevallen wordt styreen bewaard in de koelkast.

N,N,N,N – tetraethyldiëthyleentriamine

(TEDETA, kpt= 130°C, M= 215,39 g/mol, d= 0,837 g/ml)

TEDETA wordt gezuiverd door vacuümdestillatie en bewaard onder stikstofatmosfeer.

Tetramethoxypropaan

(TMoP, kpt= 183°C, M= 164 g/mol, d= 0.997 g/ml)

Dit commercieel verkrijgbaar malonaldehyde bis-methylacetaal wordt gedroogd op calciumhydride, gedestilleerd onder verminderde druk en vervolgens bewaard onder argon.

2,2,6,6 - tetramethylpiperidine

(TMP, kpt= 152°C, M= 141.26 g/mol, d= 0.837 g/ml)

Wordt gezuiverd door destillatie onder stikstofatmosfeer.

Triëthylamine

(Et_3N , kpt= 88°C, M= 101 g/mol, d= 0.726 g/ml)

Et_3N wordt gezuiverd door reflux op calciumhydride. Voor gebruik wordt het product rechtstreeks vanop calciumhydride afgedestilleerd.

Trifluoromethaansulfonzuur anhydride

(Tf_2O , kpt= 81-83°C, M= , d= 1,677 g/ml)

Tf_2O wordt gezuiverd door destillatie onder stikstofatmosfeer. Na destillatie wordt het bewaard in de koelkast en regelmatig opnieuw gedestilleerd.

Trihexylaluminium

(THA, M= 276 g/mol)

THA wordt aangekocht bij Crompton GMBH. Voor gebruik wordt een 10% THA-oplossing in droge toluen bereid en bewaard onder argon in de koelkast.

Trimethylsilyljodide

(TMSI, kpt= 106°C, M= 200 g/mol, d= 1.406 g/ml)

TMSI wordt aangekocht bij Aldrich in ampulles. Het is gestabiliseerd op koper en wordt rechtstreeks uit de ampulles gebruikt. Het wordt bewaard in de diepvries.

Vinylbenzylchloride

(VBCl, kpt= 229°C, M= 152 g/mol, d= 1.083 g/ml)

VBCl wordt gezuiverd door vacuümdestillatie met fenothiazine als inhibitor. Na destillatie wordt het VBCl bewaard onder stikstofatmosfeer in de koelkast.

Zinkjodide

(ZnI₂, M= 319 g/mol)

ZnI₂ (99.99%, Aldrich) wordt gezuiverd door wassen met ether, waarna het gedroogd wordt onder vacuüm. Voor gebruik wordt het nogmaals overnacht gedroogd onder vacuüm.

6.3 Synthese van p-vinylbenzylalcohol

p-Vinylbenzylalcohol (kpt.=72°C bij 7 mm Hg, M= 134.18 g/mol) wordt als volgt gesynthetiseerd:

In een tweenekolf van 250 ml worden 25g p-vinylbenzylacetaat, 70 ml ethanol, 11.5 ml H₂O, 11.5 g NaOH en 0.1 g hydrochinon als inhibitor gebracht. Het geheel wordt gedurende drie uur gerefluxt bij 100°C. Daarna wordt het reactiemengsel verdund met 350ml H₂O en wordt het 4 maal geëxtraheerd met 40 ml CHCl₃. De organische fase wordt opgevangen en gedroogd op Na₂SO₄. Het bekomen product wordt meerdere malen onder vacuüm gedestilleerd tot er na koelen perfect witte kristallen bekomen worden.

6.4 Synthese van de bismacromonomeren

PTHF-bismacromonomeer

Voor een moleculair gewicht van 6000 g/mol:

Een typische reactie is als volgt: In een waterbad bij 25°C wordt 100ml THF in een 250ml kolf gebracht. Onder roeren wordt vervolgens 0.404 ml Ti_2O toegevoegd (2.4 mmol). Na 17 min, wordt 0.49 ml acrylzuur (7.2 mmol) en 1.22 ml TMP (7.2 mmol) toegevoegd voor terminatie en invoeren van de polymeriseerbare eindgroepen. Het gevormde zout wordt vervolgens afgefilterd en het polymeer wordt neergeslagen in pentaan bij -30°C en afgefilterd op een gekoelde glasfilter.

Tabel 6.1 geeft een overzicht van de hoeveelheden reagentia die gebruikt werden en de nodige reactietijden om de verschillende moleculaire gewichten te bekomen.

Tabel 6.1: Gebruikte hoeveelheden reagentia en nodige reactietijd voor de synthese van een aantal PTHF-BMM's.

	PTHF₂₀₀₀	PTHF₄₀₀₀	PTHF₆₀₀₀
THF	100 ml	100 ml	100 ml
Triflaatanhydride	0.80 ml (0.0048 mol)	0.40 ml (0.0024 mol)	0.404 ml (0.0024 mol)
Reactietijd	4 min 30 sec	12 min	17 min
Acrylzuur	0.99 ml (3 eq t.o.v. In)	0.49 ml (3 eq t.o.v. In)	0.49 ml (3 eq t.o.v. In)
TMP	2.43 ml (3 eq t.o.v. In)	1.22 ml (3 eq t.o.v. In)	1.22 ml (3 eq t.o.v. In)

PEO-bismacromonomeer

75g PEG met een moleculair gewicht van 2000, 4000 en 6000 g/mol wordt overnacht gedroogd onder vacuüm bij 80°C. Aan het gedroogde PEG wordt vervolgens 190ml CH_2Cl_2 en 2.1 eq Et_3N t.o.v. het aantal mol PEG. De kolf wordt vervolgens in een ijsbad geplaatst zodat de temperatuur van het mengsel daalt beneden 10°C. Hierna wordt 2.1 eq (M)AC druppelsgewijs toegevoegd t.o.v. het aantal mol PEG. De reactie wordt overnacht geroerd bij kamertemperatuur. Na reactie wordt het triëthylamine-hydrochloridezout afgefilterd tot een

helder filtraat bekomen wordt. Dit filtraat wordt vervolgens geprecipiteerd in koude diëthylether. Het neergeslagen polymeer wordt afgefiltreerd, gedroogd en verder gezuiverd. Deze zuivering gebeurt door oplossen in CH_2Cl_2 en deze oplossing verschillende malen te wassen met een 5% NaOH-oplossing. De organische fase wordt vervolgens overnacht gedroogd op magnesiumsulfaat. Na affiltreren van dit magnesiumsulfaat wordt het polymeer tenslotte weer neergeslagen in koude diëthylether, afgefiltreerd en gedroogd.

PIBVE-bismacromonomeer

Voor een molecuulair gewicht van 6000 g/mol:

In een reactievat (2-nek, voorzien van een magnetische roervlo) wordt 100ml droge toluen gekoeld tot -40°C onder argonatmosfeer. Hieraan wordt 0.58ml (4.08 mmol) TMSI en 4.6ml 10%THA-oplossing (THA-oplossing in toluen, 4ml THA-oplossing per 0.086 mol monomeer) toegevoegd door middel van droge spuiten. Na 15 min wordt 0.28ml (1.7 mmol) TMP toegevoegd. Na 15 min. reageren wordt tenslotte 13ml (97.4 mmol) IBVE en 0.0321g (0.103mmol; $\text{ZnI}_2/(2\times\text{TMP}) = 1/33$) ZnI_2 , opgelost in droge Et_2O , toegevoegd. Na een half uur wordt de reactie getermineerd door toevoegen van 4.1ml (34 mmol) HEMA en 4.7ml (34 mmol) Et_3N .

De zuivering van het polymeer gebeurt als volgt: het toluen wordt verwijderd onder verminderde druk en het residu wordt opgelost in CH_2Cl_2 . Het mengsel wordt twee maal gewassen met een 10% natriumthiosulfaat-in-water-oplossing en vier maal met gedestilleerd water. De organische fase wordt gedroogd op magnesiumsulfaat, waarna het CH_2Cl_2 wordt uitgedampt. PIBVE wordt vervolgens heropgelost in CH_2Cl_2 en geprecipiteerd in methanol. De neerslag wordt gekoeld in vloeibare stikstof tot ongeveer -20°C , gedecanteerd en gedroogd in de vacuümoven.

6.5 Synthese van de gesegmenteerde netwerken

Typische reactiecondities voor de synthese van bijvoorbeeld PTHF6000/PVBCl 50/50 zijn als volgt:

In een drooggevlamde tweenekolf van 25 ml worden 2g PTHF6000 en 2g VBCl (1.85ml, 0.0132 mol) gebracht onder stikstofatmosfeer. Het mengsel wordt geroerd tot PTHF volledig opgelost is. Voor hoge gewichtsfracties BMM wordt een kleine hoeveelheid toluen toegevoegd als solvent. Wanneer een homogeen reactiemengsel wordt bekomen, wordt

1.5mol% Perkadox (t.o.v. VBCl) toegevoegd, waarna onmiddellijk driemaal wordt ontgast. Het reactiemengsel wordt vervolgens d.m.v. een spuit tussen twee glasplaten gebracht, die van elkaar gescheiden zijn door een 1mm dikke siliconenspacer. Voor gebruik werden de glasplaten behandeld met H_2SO_4 (95%) en met een oplossing (10%) van trimethylsilylchloride in toluen om achteraf de gevormde netwerken makkelijker van de glasplaten te kunnen verwijderen.

De glasplaten worden vervolgens in een oven geplaatst gedurende 10uur bij 75°C . Daarna werden ze nog eens 12uur in de vacuümoven geplaatst bij 100°C voor postcuring. De netwerken werden tenslotte aan een extractie met CH_2Cl_2 onderworpen gedurende 8h en gedroogd onder vacuüm bij 40°C .

De synthese van de andere netwerken gebeurt gelijkaardig.

6.6 Synthese van de netwerken op basis van dendrimeren

Er werden netwerken gemaakt met volgende dendrimeer/bismacromonomeer (mol/mol)-verhoudingen: 1 / 2, 1 / 4 en 1 / 6.

Typische reactiecondities voor bvb. PTHF6000/Dendrimeer 4/1 zijn:

In een drooggevlamde kolf van 25 ml, wordt 1g PTHF6000 (0.167 mmol) opgelost in 1.67ml THF (0.1M BMM in THF). Als het PTHF volledig opgelost is, wordt het geheel afgekoeld in een ijsbad en wordt 0.07g (0.042 mmol) dendrimeer DAB-Am-16 toegevoegd. Het mengsel wordt een tijdje geroerd in het ijsbad, tot een homogeen mengsel bekomen wordt. Dit mengsel wordt ingespoten tussen twee glasplaten en in de oven gezet bij 50°C gedurende 6uur.

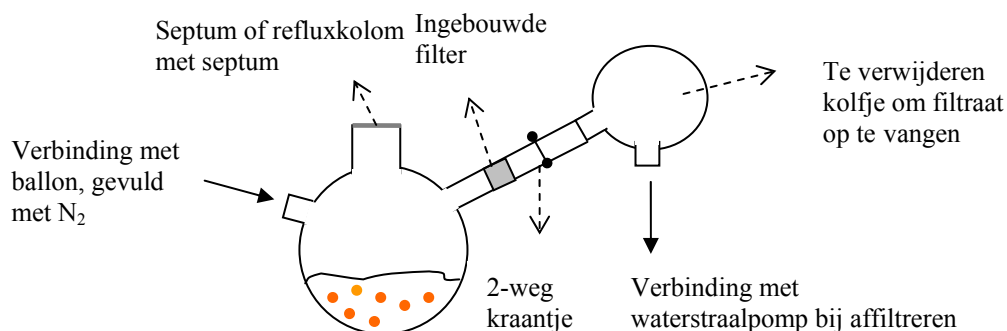
6.7 Immobilisatie van een Ru-complex

Bvb. voor een PTHF₆₀₀₀/PVBCl_{25/75}-netwerk:

De netwerken werden vooraf vernalen tot deeltjes met een diameter van ongeveer 1mm.

1 g vernalen netwerk (0.0049 mol Cl-groepen) wordt overnacht gedroogd in een speciale tweenekolk met ingebouwde filter (figuur 6.1). Deze kolf wordt gebruikt om te verzekeren dat de volledige modificatie zuurstofvrij kan verlopen. Er wordt vervolgens 9.8 ml van de commercieel beschikbare 0.5M KPPH_2 -in THF-oplossing (4.9 mmol KPPH_2) en 20ml droge THF toegevoegd. Het netwerk wordt gedurende 17uur gezwollen in deze THF-oplossing bij

kamertemperatuur, waarna het solvent onder N_2 wordt afgefilterd. Het gemodificeerde netwerk wordt vervolgens tweemaal gewassen met droge THF en droge CH_2Cl_2 en tenslotte gedroogd onder vacuüm. Na het drogingsproces wordt een oplossing van 1.15 g Ru-dimeer $[RuCl_2(p\text{-cymeen})]_2$ (0.00245 mol), opgelost in droge CH_2Cl_2 toegevoegd aan het netwerk. Het geheel wordt verwarmd bij $40^\circ C$ gedurende 2 uur (onder reflux). Het solvent wordt vervolgens afgefilterd en het netwerk wordt nogmaals gewassen met CH_2Cl_2 tot het filtraat kleurloos is. De netwerken worden in een glovebox overgebracht in kolven en bewaard onder N_2 .



Figuur 6.1 : Opstelling voor de immobilisatie van Ru op de netwerken. Wordt ook gebruikt voor de recuperatie en het hergebruik van geïmmobiliseerde Cu-complexen in ATRP

6.8 Destructiemethode voor bepaling Ru-gehalte d.m.v. Inductively Coupled Plasma (ICP)

Het netwerk (met daarop het Ru) wordt gedegradeerd met behulp van zwavelzuur, salpeterzuur en waterstofperoxide. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een microgolfoven (CEM MDS-2000).

Het monster wordt in een eerste stap in een speciaal destructievaatje afgewogen (0.0010-0.0050 g). Aan elk vaatje wordt 3 ml geconcentreerd H_2SO_4 toegevoegd. De vaatjes worden niet afgesloten en in de microgolfoven geplaatst gedurende 7 min, waarna ze 5 min moeten afkoelen. In een tweede stap wordt aan elk vaatje 10ml geconcentreerd HNO_3 toegevoegd. De vaatjes worden afgesloten en weer in de microgolfoven geplaatst gedurende 1 uur. Hierna worden ze in een ijsbad afgekoeld alvorens ze drukloos gemaakt worden door het openen van een kraantje en het deksel verwijderd wordt. Door de vaatjes onafgedekt in de microgolfoven te plaatsen gedurende 15 min, wordt al het HNO_3 verdampt en krijgt de oplossing een zwarte kleur. Aan elk vaatje wordt nu 1-2 ml geconcentreerd H_2O_2 toegevoegd tot de oplossing

helder en kleurloos is. De monsters worden vervolgens in een 50 ml kolfje overgespoeld met behulp van filtratie en aangelengd tot 50 ml. Deze oplossing kan dan ingespoten worden in het ICP-analysetoestel. De calibratie gebeurt met een ruthenium-ICP-standaard (1000mgRu/l, Merck).

6.9 Vinylatiereactie

Mierenzuur ($M = 46.03 \text{ g/mol}$, $d = 1.22 \text{ g/ml}$, Aldrich) en azijnzuur ($M = 60.05 \text{ g/mol}$, $d = 1.049 \text{ g/ml}$, Aldrich) werden gebruikt zoals verkregen. De geïmmobiliseerde katalysator werd afgewogen onder N_2 . Aan een oplossing van 0.04 mmol katalysator in 3 ml toluen, worden 4.4 mmol fenylacetyleen en 4.4 mmol zuur toegevoegd. Het reactiemengsel wordt zacht geroerd bij 110°C gedurende 18 uur. Het verloop van de reactie wordt gevolgd en de conversie wordt bepaald aan de hand van ramanspectroscopie en $^1\text{H-NMR}$ (met dodecaan als standaard). De selectiviteiten worden afgeleid uit $^1\text{H-NMR}$ -analyse.

$^1\text{H-NMR}$ - karakterisatie van de verschillende reactieproducten:

Additie van azijnzuur aan fenylacetyleen:

Markovnikov (α -styryl-acetaat): δ 8.05-7.05 (m, 5H, Ph), 5.35 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, 1H), 4.90 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 2.10 (s, 3H)

Anti-Markovnikov (Z- β -styryl-acetaat): 7.5-7.2 (m, Ph), 7.04 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H, CHO), 5.72 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1 H, CHPh), 2.27 (s, 3H)

Anti-Markovnikov (E- β -styryl-acetaat): 8.00-7.20 (m, Ph), 7.24 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H, CHO), 6.26 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1 H, CHPh), 2.18 (s, 3H)

6.10 Immobilisatie van een Cu-complex

Netwerken met HEMA als tweede component

De netwerken worden voor de modificatie overnacht gedroogd in de vacuümoven. De eigenlijke modificatie verloopt als volgt: Een hoeveelheid vermalen netwerk wordt in een drooggevlamde kolf in droge THF gezwollen gedurende 2uur bij kT . Vervolgens wordt het geheel afgekoeld tot 0°C . Et_3N (1.5eq t.o.v. de hydroxylgroepen) wordt toegevoegd, gevolgd door een druppelsgewijze toevoeging van acryloylchloride (1.5 eq). Het geheel wordt

voorzichtig (om het netwerk niet te breken) geroerd gedurende 12 uur, waarna het netwerk wordt afgefiltreerd, 5 maal gewassen met THF en onder vacuüm gedroogd. Het gemodificeerde netwerk wordt vervolgens weer gezwollen in THF, TEDETA (2 eq t.o.v. de initiële OH-groepen) wordt toegevoegd en het geheel wordt voorzichtig geroerd gedurende 48 uur. Het netwerk wordt vervolgens weer afgefiltreerd, gewassen met THF en onder vacuüm gedroogd. Aan de hand van elementaire analyse wordt de hoeveelheid N per g bepaald en kan de hoeveelheid vastgehechte TEDETA berekend worden.

Netwerken met dendrimeren als tweede component

De netwerken worden voor de modificatie overnacht gedroogd in de vacuümoven. De eigenlijke modificatie verloopt als volgt: Een bepaalde hoeveelheid netwerk wordt in een drooggevlamde kolf in droge toluen gezwollen gedurende 2 uur bij kamertemperatuur. Vervolgens wordt pyridine-2-carbaldehyde (1.5 eq. t.o.v. de primaire aminegroepen) toegevoegd en wordt het geheel voor 5 uur onder reflux gehouden. De conversie van deze reactie wordt gevolgd door het verdwijnen van het aldehydesignaal t.o.v. dodecaan te volgen a.h.v. ^1NMR . Na 5 uur wordt het netwerk afgefiltreerd en wordt het gewassen met toluen.

6.11 ATRP-reactie

Homogene ATRP van MMA

In een tweenekolfje wordt 3.7 ml MMA (34.19 mmol), 8.5 ml toluen (MMA/toluën 30/70 v%) en 0.13 ml TEDETA (0.51 mmol) ontgast door driemaal het mengsel te bevriezen in vloeibare stikstof, vervolgens onder vacuüm te brengen en weer te laten ontdooien (drie ‘freeze-pump-cycles’). Op die manier wordt het mengsel ontdaan van zuurstof. Na de laatste keer invriezen, wordt 0.05 g CuBr (0.35 mmol) toegevoegd aan het bevroren mengsel en gedurende enkele minuten onder vacuüm gebracht. Het geheel wordt gedurende 30 min geroerd en op een temperatuur van 85°C gebracht. Ondertussen wordt ethyl-2-bromoisobutyraat ontgast door doorborrelen met N_2 om alle zuurstof te verwijderen. Wanneer het mengsel op temperatuur gebracht is, wordt 0.05 ml van deze initiator (0.51 mmol) toegevoegd en wordt de ATRP-reactie gestart. Gedurende de reactie wordt er op regelmatige tijdstippen een monster genomen met een ontgaste spuit. Deze monsters worden geanalyseerd a.h.v. GPC en NMR. Na afloop van de reactie, wordt het katalytisch systeem afgefiltreerd.

Het polymeermengsel wordt geprecipiteerd in heptaan, waarna het neergeslagen PMMA wordt afgefiltreerd.

VFATRP van MMA

Bvb. VFATRP met PTHF₆₀₀₀/PHEMA60/40 (functionaliteit: 1.018 mmol TEDETA /g netwerk) als drager:

Methode 1: Eénstapsmethode:

0.5 g netwerk (0.51 mmol TEDETA) en 0.05 g CuBr (0.34 mmol) worden in een drooggevlamd tweenekkolpje gedurende 1 uur onder vacuüm gehouden. In een afzonderlijk kolpje worden 3.7 ml MMA (34.19 mmol) en 8.53 ml toluen (MMA/tolueen 30/70 v%) ontgast door het mengsel driemaal te bevriezen in vloeibare stikstof en vervolgens te ontgassen. (drie maal 'pump-freeze'). Met een ontgaste spuit wordt dit mengsel vervolgens aan het netwerk toegevoegd, waarna het netwerk gedurende 1 uur de kans krijgt om te zwellen en het CuBr kan complexeren met het geïmmobiliseerde TEDETA. Ondertussen wordt de initiator (ethyl-2-bromoisobutyraat) ontgast door doorborrelen met N₂ om alle zuurstof te verwijderen. Na 1 uur wordt het mengsel in de tweenekkolp op 85°C gebracht, waarna 0.05 ml initiator (0.51 mmol) wordt toegevoegd en de ATRP-reactie gestart wordt. De rest van de reactie gebeurt net zoals bij homogene ATRP.

De VFATRP van styreen verloopt gelijkaardig, maar met een andere initiator. De precipitatie van styreen gebeurt in methanol.

Methode 2: Tweestapsmethode:

Om het Cu-gehalte in de eindpolymeren nog te verminderen werd als volgt gewerkt:

0.5 g netwerk en 0.05 g CuBr worden in een drooggevlamde kolf met ingebouwde filter (fig. 6.1) onder vacuüm gebracht en vervolgens onder N₂ gehouden. Er wordt 10 ml ontgast toluen toegevoegd en het geheel wordt overnacht bij 100°C geroerd. Daarna wordt het netwerk 5 maal gewassen met ontgast toluen en onder vacuüm gedroogd. Om de precieze hoeveelheid geïmmobiliseerd CuBr te kennen wordt in een glovebox een monster genomen en geanalyseerd a.h.v. E.A. Om in een tweede fase de VFATRP uit te voeren wordt het geïmmobiliseerde complex onder N₂ in een drooggevlamd tweenekkolpje gebracht, waarna er zoals gewoonlijk toluen, MMA of St en tenslotte initiator wordt toegevoegd.

Recuperatie en hergebruik van de geïmmobiliseerde Cu-katalysator:

Met het oog op eventuele recuperatie en hergebruik van de katalytische systemen worden deze ATRP-reacties uitgevoerd in de speciale kolven (met ingebouwde filter) die eerder al voor de immobilisatie van Ru gebruikt werden (figuur 6.1).

Na de VFATRP (zie hierboven) van MMA, wordt de polymeeroplossing opgevangen in het te verwijderen kolfje (figuur 6.1). Het geïmmobiliseerde katalytische systeem blijft bijgevolg onder N₂ in de speciale kolf en wordt meerdere malen gewassen met ontgaste toluen en gedroogd onder vacuüm. Vervolgens wordt weer ontgast toluen, ontgast MMA en tenslotte ontgaste initiator toegevoegd en wordt de procedure voor VFATRP herhaald.

6.12 Gebruikte apparatuur

Differentiële scanning calorimetrie (DSC)

De DSC metingen werden uitgevoerd op een Perkin Elmer DSC7 toestel met koelsysteem TAC7/DX op basis van vloeibare stikstof.

De DSC-analyses werden uitgevoerd op samples van 10-15 mg tussen -105°C en 120°C (10°C/min). De analyses gebeuren in 3 stappen:

- eerste opwarming: alle samples krijgen dezelfde thermische geschiedenis. (de resultaten van deze meting worden niet in rekening gebracht)
- gecontroleerde afkoeling: bepalen van de kristallisatietemperatuur T_c
- tweede opwarming: bepaling van de smelttemperatuur (T_m) en de smeltwarmte (ΔH_m)

Voor de bepaling van de smelttemperatuur kan een keuze gemaakt worden tussen de piektemperatuur en de onset-temperatuur. Deze laatste temperatuur komt overeen met het snijpunt van de doorgetrokken basislijn met de raaklijn die werd getrokken aan het steilste deel van de smeltpiek. In dit werk wordt de temperatuur die correspondeert met deze onset-waarde als smelttemperatuur beschouwd.

Dynamisch Mechanische Thermische Analyse (DMTA)

DMTA's worden opgenomen met een Thermal Analysis DMA 2980 toestel op rechthoekige films. De opwarmsnelheid bedroeg 10°C/min en er werd een frequentie van 1Hz aangelegd.

Gel Permeatie Chromatografie (GPC)

GPC op CHCl₃ als solvent (debiet 1.5 ml/min) werd uitgevoerd bij 35°C op Waters Styragel 3,4 en 5 kolommen geschakeld in serie met een Waters 1515 Isocratic HPLC pomp. RI-detectie gebeurde met een Waters 2410 Refractive Index detector. UV-detectie met een Waters 2487 dual λ absorbance detector. Calibratie gebeurde op PS-standaarden of PMMA-standaarden (voor ATRP van MMA)

¹H-Nucleair Magnetische Resonantie (¹H-NMR)

De NMR-opnames gebeurden op een Bruker 300 of een Bruker 500 Avance NMR toestel bij kamertemperatuur. Deuteroform werd gebruikt als solvent.

Infrarood spectroscopie (IR)

IR-metingen gebeuren met een Perkin Elmer toestel GX met IR microscoop Autoimige.

MALDI-TOF MS

MALDI-TOF MS metingen werden uitgevoerd op een PerSeptive Biosystems Voyager DE-STR toestel uitgerust met een 2 m lineair en 3 m reflector vacuümbuis en een 337 nm N₂-laser (3 ns puls). De spectra werden opgenomen met een acceleratiepotentiaal van 20kV in positieve, lineaire of reflectron mode. De analyses van de data gebeurt met behulp van Voyager en Polymerix software. Voor PTHF werd dithranol (1,8-dihydroxy-9(10H)-anthracenon) (20 mg/ml THF) als matrix gebruikt en AgTFA (5mg/ml THF) als zout. Het PTHF werd opgelost in THF (10mg/ml THF). Voor PEO werd eveneens dithranol als matrix gebruikt (20 mg/ml THF) en werd er geen zout gebruikt. Het polymeer werd opgelost in MeOH (1mg/ml MeOH). De verhouding van deze oplossingen was 2/1 (matrix/PEO).

Hoofdstuk 7

Samenvatting en Conclusies

Het hoofddoel van dit project was het ontwikkelen van vernette, bicomponent polymeerarchitecturen als herbruikbare dragers van organometaalcomplex katalysatoren teneinde de voordelen van homogene katalyse, zoals hoge selectiviteit en activiteit, te combineren met de voordelen van heterogene katalyse, met als grootste voordeel een makkelijke afscheiding en recuperatie van het katalytisch complex. Een oplossing werd gevonden in het immobiliseren van katalytische complexen op een onoplosbare drager. Naast enkele anorganische dragers, werd in de laatste jaren veel onderzoek verricht op polymeermaterialen als drager. De meest gekende en meest gebruikte polymeerdrager is het Merrifield-netwerk, Pst vernet met DVB. De heterogenisatie van de katalysatoren op deze polymeerdrager gaat echter gepaard met een verlies aan activiteit of, in het geval van vaste fase gecontroleerde polymerisaties (VFATRP bvb.), met een verlies aan controle over de polymerisatie. Aanvankelijk werden mogelijke oplossingen voor dit probleem buiten de drager gezocht, maar sinds enkele jaren is men er zich van bewust geworden dat de drager in de Vaste Fase Organische Synthese (VFOS) een belangrijke rol speelt. De interesse in het optimaliseren van bestaande dragers en in het ontwikkelen van nieuwe dragers is sinds enkele jaren dan ook sterk toegenomen.

De bedoeling van dit werk was in de eerste plaats het ontwikkelen van nieuwe dragers met eigenschappen die kunnen gevarieerd worden naargelang de reactieomstandigheden waarin ze zullen gebruikt worden. In een tweede fase werden deze vernette polymeerstructuren als drager voor enkele organometaalcomplexen getest.

In hoofdstuk 2 wordt a.h.v. een literatuurstudie de situatie waarin dit onderzoek kadert geschetst. Er wordt o.a. een overzicht gegeven van de verschillende pogingen tot optimalisatie van de PSt-dragers en een overzicht van reeds ontwikkelde dragers. Aangezien in een latere fase van dit werk de gesynthetiseerde netwerken gebruikt worden voor VFATRP, wordt in hoofdstuk 2 ook ATRP beknopt behandeld en wordt een overzicht gegeven van de tot nu gerapporteerde oplossingen die men voor de diffusieproblemen bij VFATRP al onderzocht heeft.

Hoofdstuk 3 behandelt de eerste fase van dit werk, nl. de synthese en karakterisatie van de nieuwe dragers, de zogenaamde gesegmenteerde polymeernetwerken (SPN's). SPN's zijn AB-vernette polymeren die bekomen worden door copolymerisatie van een vinylgetermineerd polymeer A, ook wel bismacromonomeer (BMM) genoemd, met een vinylmonomeer B. Er werd in dit werk gekozen voor deze bicomponent vernette polymeerstructuren, aangezien, door de keuze van de twee componenten, de fysisch-mechanische en de chemische eigenschappen van die drager simultaan kunnen worden aangepast naargelang de beoogde reactie waarin dergelijke polymeernetwerken als drager van organometallische complexen zullen functioneren. Het BMM functioneert in dit werk als fysisch-mechanische component, terwijl het vinylmonomeer gebruikt wordt om specifieke functionele groepen in te voeren en dus functioneert als de chemische component.

In eerste instantie werden goed gedefinieerde PTHF-, PEO- en PIBVE-BMM's gesynthetiseerd en gekarakteriseerd. Deze BMM's werden vervolgens via een radicalaire copolymerisatie met een tweede component zoals hydroxyethylmethacrylaat (HEMA), vinylbenzylchloride (VBCl) of vinylbenzylalcohol (VBA) in een SPN ingebouwd. Door variatie van de componenten, van de verhouding van deze componenten en van het moleculair gewicht van de BMM's konden SPN's gesynthetiseerd worden met verschillende functionele groepen en variërende eigenschappen zoals de hydrofiel-hydrofoob-balans, het zwelgedrag in verschillende solventen en de morfologie. De functionele groepen van de netwerken werden gevarieerd door keuze van de tweede component.

Met PTHF en PEO als BMM werden fysisch-mechanisch goede netwerken bekomen. Naast de mechanische sterkte van de dragers zijn de zwelgraad en de chemische functionaliteit twee belangrijke eigenschappen van dragers voor katalysatoren. Zwellexperimenten in verschillende solventen gaven een beeld van de hydrofiel/hydrofoob balans van de netwerken en toonden aan dat het mogelijk was de zwelgraad van de netwerken over een breed gebied te variëren door het aanpassen van hun samenstelling. Met sommige netwerken werden zeer hoge zwelgraden behaald (tot 1200%). De gesynthetiseerde netwerken vertonen bovendien een zeer hoge functionaliteit (tussen 2.63 en 5.8 mmol Cl- of OH-groepen/g netwerk) in vergelijking met commerciële dragers zoals bvb. TentaGel (0.3 mmol/g), ArgoGel (0.5mmol/g) of JandaJel (0.45-1 mmol/g).

Een tweede soort vernette structuren op basis van het PTHF-BMM en dendrimeren met eindstandige primaire amines werd eveneens gesynthetiseerd en gekarakteriseerd. De methode die hiervoor gebruikt werd, nl. de additie van primaire aminegroepen van het

dendrimeer op de eindstandige acrylaatgroepen van het BMM, bleek echter niet efficiënt te zijn voor de synthese van netwerkenstructuren met voldoende stabiliteit.

In hoofdstuk 4 en 5 wordt het tweede aspect van dit werk behandeld: nl. de toepasbaarheid van de gesynthetiseerde netwerken als drager van organometaalcomplexen.

In hoofdstuk 4 wordt beschreven hoe een Ru-katalysator, $\text{RuCl}_2(\text{p-cymeen})\text{PPh}_3$, werd geïmmobiliseerd op de netwerken met VBCl als tweede component. Het succes van deze immobilisatie werd nagegaan a.h.v. ICP-MS en hr-MAS NMR. De nieuwe heterogene systemen werden vervolgens getest in de vinylatiereactie van fenylacetyleen met azijnzuur of mierenzuur. De conversies die behaald werden met deze heterogene systemen bleken de conversies, behaald met de homogene katalysator, te evenaren. De heterogene reactie bleek echter minder snel door te gaan dan de homogene vinylatie als gevolg van het optreden van diffusieproblemen. Er werd vastgesteld dat er een rechtstreeks verband bestaat tussen de zweleigenschappen van de drager en de katalytische performantie van de heterogene systemen.

In hoofdstuk 5 wordt beschreven hoe de netwerken met HEMA als tweede component werden gebruikt als drager in de VFATRP van methyl methacrylaat (MMA) en styreen (st). De netwerken werden gemodificeerd om de immobilisatie van een TEDETA-CuBr-katalysator mogelijk te maken. In eerste instantie werden de optimale reactiecondities bepaald voor de homogene ATRP van MMA met TEDETA als ligand van CuBr. Deze reactiecondities werden vervolgens gebruikt voor de VFATRP. De resultaten van deze VFATRP bleken duidelijk afhankelijk te zijn van de zweleigenschappen van de dragers. De systemen met de best zwellende netwerken als drager, leiden tot goed gecontroleerde ATRP van MMA met een controleerbaar moleculair gewicht en een nauwe PD als resultaat, terwijl VFATRP op basis van de minder goed zwellende netwerken minder gecontroleerd bleek te verlopen. Bij VFATRP met de best zwellende netwerken bleek de contaminatie van het PMMA door Cu gering te zijn en in overeenstemming met de resultaten van VFATRP met andere dragers die in de literatuur reeds beschreven werden. Het katalytisch systeem met het best zwellend netwerk tenslotte kon minstens vier maal gerecupereerd en hergebruikt worden zonder verlies van het gecontroleerde karakter van de ATRP-reactie. Algemeen kan dus gesteld worden dat VFATRP van MMA succesvol is met de juiste keuze van de op maat gemaakte drager.

De VFATRP van St bleek minder succesvol o.w.v. het optreden van terminatie-reacties.

Dit doctoraatswerk toont aan dat de drager bij VFOS wel degelijk van belang is en de nodige aandacht verdient. SPN's lijken o.w.v. hun 'op-maat-gemaakt'-karakter naargelang de omstandigheden waarin ze zullen gebruikt worden, dan ook een ideale keuze als drager. De twee organometaalcomplexen die in dit werk geïmmobiliseerd werden zijn uiteraard slechts twee willekeurige voorbeelden en werden in dit werk gebruikt om de mogelijkheden van de in dit werk gesynthetiseerde dragers aan te tonen. Ze geven alvast een veelbelovende kijk op de toekomst van VFOS.

Hoofdstuk 8

English summary

During the last two decennia, there has been an increased interest in the domain of catalysis towards the possibilities to combine the advantages of homogeneous catalysis, like high selectivity and activity, and heterogeneous catalysis, with as most important advantage an easy separation between the catalytic complex and the reaction products at the end of the reaction. Recently, the development of a new type of heterogeneous catalysts, namely homogeneous catalysts immobilised onto a solid support, has caused a progress in this search. The advantages of attaching catalysts, reagents, etc. onto a polymer support are numerous. Polymer supported approaches are favoured in many cases because they simplify product isolation and are often more friendly to the environment. Until recently, the polymer supports used in this respect, were mainly based on chemically modified styrene-divinylbenzene copolymers (PSt-DVB). The physical properties of these networks, such as overall polarity and swelling properties are therefore related to the physical properties of poly(styrene). Modern organic synthesis utilises a broad range of reagents, catalysts, solvents and reaction conditions and the supports used for solid phase organic synthesis should be as much versatile as possible in their compatibility and characteristics. Therefore, the development of new materials that are designed for specific reaction conditions, is of great interest.

The main aim of this present work is the development of crosslinked, bicomponent polymer architectures that can be used as ‘tailor-made’, reusable supports for organometallic complexes. The synthesis and characterisation of a versatile set of functionalised bicomponent cross-linked polymers, further designated as functional segmented polymer networks (FSPNs), are described and their use as supports for organometallic complexes is investigated. SPNs, also referred to as block copolymer networks, are generally prepared via a copolymerisation of a monomer A with a bis-macromonomer (BMM) of monomer B, i.e. a polymer provided with two (co)polymerizable end groups. By combination of different polymer structures in one single network, the creation of supports with on one hand good physical-mechanical properties and on the other hand with functional groups that can be

substituted and may serve to immobilise organometallic complexes becomes possible. This way, the design of ‘tailor-made’ polymer supports with characteristics adapted to the reaction conditions in which they will be used, can be accomplished.

To situate this project, an overview of recent literature about the recent interest in the polymer supports and on the attempts to optimize the PS-supports and to create new supports, is given in chapter 2. Since the networks that are synthesized in this work, were screened on their possible use for Solid Phase Atom Transfer Radical Polymerisation (SPATRP), chapter 2 also gives a brief survey of ATRP and SPATRP in particular.

In chapter 3, the synthesis of several types of FSPNs is described. As bis-macromonomer (BMM), the more physical-mechanical component, the hydrophobic poly(isobutyl vinyl ether) (PIBVE), the less hydrophobic poly(tetrahydrofuran) (PTHF) and the hydrophilic poly(ethylene oxide) (PEO) were selected. After synthesis and characterization of these crosslinkers, the SPN's were synthesised by a radical copolymerization of these BMM's with hydroxyethyl methacrylate (HEMA), vinylbenzylchloride (VBCl) or vinylbenzylalcohol (VBA) as second component, providing the SPN with a functional group. By variation of the ratio of the compounds and by variation of the molecular weight of the BMM's, different SPN's were synthesized. The influence of these factors onto characteristics such as overall polarity, swelling degree, mechanical properties, morphology and substitution degree of the FSPN's has been investigated.

Especially with PTHF and PEO as BMM, SPN's with good physical-mechanical properties and high degrees of functionality could be obtained. Besides the mechanical strength, the swelling behaviour in different solvents and the chemical functionality are two very important characteristics of a support. Swelling experiments in different solvents showed that the swelling properties of the SPN's can be varied according to the composition of the structures. With some SPNs, very high swelling degrees in different solvents were obtained. Furthermore, the synthesised SPN's show a very good functionality, especially compared to other existing supports.

Another kind of cross-linked structure, based on PTHF-BMM and dendrimers with primary amine groups has also been synthesised and characterised. Unfortunately, the method that is used for this, the addition of the primary amine groups of the dendrimer onto the acrylate

groups of the BMM, seemed not efficient enough for the synthesis of polymer supports with sufficient mechanical strength and solvent resistance.

In chapter 4 and 5, the new FSPN's were tested as support for some organometallic catalysts. Chapter 4 describes the immobilisation of a Ru-catalyst, $\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})\text{PPh}_3$, onto the SPN's that contain a Cl-group (the SPN's with VBCl as second compound). The success of these immobilisations was verified using ICP-MS and high resolution magic angle spinning NMR. The catalytical performance of these new heterogenized systems was tested in a so called vinylation reaction of phenyl acetylene with acetic acid. The conversions in this reaction, obtained by the heterogeneous systems, were almost as good as the conversions obtained with the homogeneous catalyst. On the other hand, the heterogeneous reactions were a bit slower than the homogeneous ones. It could be observed that the swelling properties of the supports had a strong influence on the catalytical performance of the heterogeneous systems.

In chapter 5, the SPN's with HEMA as second compound were tested as support in Solid Phase Atom Transfer Radical Polymerizations (SPATRP) of methyl methacrylate (MMA) and styrene (St). Modification of these networks enabled the immobilisation of a specific catalytical system, a TEDETA-CuBr-complex. Before testing the new heterogeneous systems, the optimal reaction conditions for the homogeneous ATRP of MMA and St with this complex as catalytical system were determined. The optimised reaction conditions were then used for the SPATRP. It became clear that the results of this SPATRP of MMA depend on the swelling properties of the supporting SPN's. The heterogeneous systems that made use of the SPN's with the best swelling properties in the reaction solvent gave the best controlled ATRP, resulting in PMMA with a well controlled molecular weight and a narrow PD. The SPATRP with systems with less good swelling properties proved to be poorly controlled. Two other important advantages of SPATRP were investigated: the lack of contamination of the PMMA by Cu and the possibility to recuperate and reuse the catalytical systems. The degree of contamination of PMMA by Cu was in agreement with results described in literature. The heterogeneous system with the best swelling SPN as support could be recuperated and reused four times without a decrease of control over the radical polymerisation. It can thus be concluded that the SPATRP of MMA with the FSPN's based on PHEMA as support for the Cu-catalyst is successful and promising.

At the end of this project, we could conclude that the properties of a support in a Solid Phase Organic Synthesis-reaction are of crucial importance and deserve a lot of attention. The synthesised SPN's seem to be a good choice as support for organometallic complexes, because of their 'tailor-made-properties' according to the situation for which they will be used.

